

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DE NANCY I

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jacques JUPILLE

Ingénieur Civil des Mines

SUJET :

**Etude du système niobium-oxygène sous basse pression
et entre 550 K et 2350 K : Solution solide,
recouvrement superficiel et réactivité**

Soutenue publiquement le Septembre 1974 devant la commission d'examen

Membres du Jury :

Président	:	M. X. DUVAL
Examineurs	:	MM. A. CASSUTO B. DEVIOT
Invités	:	MM. J. BARDOLLE P. COSTA

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DE NANCY I

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jacques JUPILLE

Ingénieur Civil des Mines

1974

Etude du système niobium-oxygène sous basse pression
et entre 550 K et 2350 K : Solution solide,
recouvrement superficiel et réactivité

Soutenue publiquement le 27 Septembre 1974 devant le comité de l'examen

Membres du Jury :

Président : M. X. DUVAL
Examinateurs : MM. A. CASSUTO
B. DEVEZ
MM. J. BARDOLLE
P. COSTA

LOUDART & CLEMENT
RELIEURS

11, rue Sainte-Anne, 11
Tél. 52.80.09 - NANCY

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DE NANCY I

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jacques JUPILLE

Ingénieur Civil des Mines

SUJET :

**Etude du système niobium-oxygène sous basse pression
et entre 550 K et 2350 K : Solution solide,
recouvrement superficiel et réactivité**

Soutenue publiquement le Septembre 1974 devant la commission d'examen

Membres du Jury :

<i>Président</i>	:	M. X. DUVAL
<i>Examineurs</i>	:	MM. A. CASSUTO B. DEVIOT
<i>Invités</i>	:	MM. J. BARDOLLE P. COSTA

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

par

Jacques JUPILLE

Ingénieur Civil des Mines

2017

Etude du système niobium-oxygène sous basse pression
et entre 250 K et 350 K : Solides solides,
recouvrement et état de réaction



Examen soutenu le 24 septembre 1977 devant la commission d'examen

Membres du jury :

Président	M. X. DUBOIS
Rapporteur	M. A. CASANO
	M. DEVOY
Juré	M. J. BAROQUE
	M. COSTA

AVANT - PROPOS

Ce travail a été effectué au Centre de Cinétique Physique et Chimique du Centre National de la Recherche Scientifique. Je suis très reconnaissant envers Monsieur le Professeur LE GOFF, Directeur de ce Centre, de m'avoir accueilli dans ses laboratoires.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur DUVAL pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider mon jury.

Je suis reconnaissant à Monsieur COSTA, Chef de Division au Laboratoire de Physique du Solide de l'Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales, qui a accepté de parrainer mon travail et a bien voulu venir à Nancy siéger à mon jury.

Je remercie également Monsieur le Professeur BARDOLLE qui me fait l'honneur de se déplacer depuis Orléans pour juger mon travail.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur le Professeur DEVIOT qui a accepté de faire partie de mon jury.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude envers Monsieur CASSUTO, Directeur de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et les conseils fort précis et judicieux qu'il m'a donnés à diverses reprises.

Je suis très reconnaissant envers mon chef d'équipe, Monsieur WACH, pour les nombreuses idées et suggestions qu'il m'a prodiguées tout au long de ce travail.

J'adresse les plus sincères remerciements envers les autres membres de l'équipe, Messieurs MICHEL et PIQUARD, pour le concours constant et efficace qu'ils m'ont apporté.

Je suis reconnaissant à Monsieur PENTENERO, Maître Assistant à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, qui m'a fait profité de sa grande expérience.

Je remercie tous les membres du personnel technique, administratif et scientifique du Centre de Cinétique Physique et Chimique, pour la collaboration précieuse qu'ils m'ont apportée au cours de ce travail. Ne pouvant les nommer tous, je citerai Messieurs SCHEREFFER et LOUIS qui m'ont aidé à réaliser un appareil, Messieurs ANTOINE et MIHE pour la partie électronique, Mesdames FRANCOIS et STRUB qui ont frappé ce mémoire, ainsi que Messieurs ALNOT, DUCROS, FUSY, NICLOU, PACIA et WEBER avec qui j'ai eu des discussions très profitables.

P L A N

	Pages
<u>PREMIERE PARTIE - INTRODUCTION</u>	
Chapitre I - INTRODUCTION GENERALE	2
Chapitre II - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	5
II-1 - Les phases du système niobium-oxygène	
II-2 - Réactivités de l'oxygène et de la vapeur d'eau sur les phases du système niobium- oxygène	
II-3 - Conclusion	
<u>DEUXIEME PARTIE - METHODES EXPERIMENTALES</u>	
Chapitre III - MONTAGES EXPERIMENTAUX ET PREPARATION DES ECHANTILLONS	26
III-1 - Installations à vide et appareils de mesure	
III-2 - Produits utilisés	
III-3 - Traitement préalable des échantillons	
Chapitre IV - GRANDEURS MESUREES ET ANALYSES	41
IV-1 - Gradients de concentration	
IV-2 - La phase gazeuse dans la réaction gaz-solide	
IV-3 - Bilans de matière	
IV-4 - Identification des phases formées et des substrats	
IV-5 - Etude des recouvrements superficiels	
<u>TROISIEME PARTIE - CONSTANCE DE TRANSFERT SURFACE-VOLUME DE LA SOLUTION SOLIDE NIOBIUM-OXYGENE</u>	
Chapitre V - CONCENTRATIONS VOLUMIQUES - ETUDE ET VALEURS LIMITES	58
V-1 - Phénomènes susceptibles de perturber les mesures	
V-2 - Résultats expérimentaux	
V-3 - Discussion des résultats	
V-4 - Conclusion	
Chapitre VI - CHIMISORPTION DE L'OXYGENE ET DE LA VAPEUR D'EAU ET TAUX DE RECOUVREMENT RAPPORTES A LA CONCENTRATION VOLUMIQUE	79
VI-1 - Résultats	
VI-2 - Mécanisme de chimisorption de l'oxygène	
VI-3 - Mécanisme de chimisorption de la vapeur d'eau	
VI-4 - Constante de transfert surface-volume	
VI-5 - Discussion des hypothèses	
VI-6 - Conclusion	

QUATRIEME PARTIE - MECANISMES DE L'INTERACTION NIOBIUM-
OXYGENE AUX HAUTES (> 1700 K) ET BASSES
(< 1000 K) TEMPERATURES

Chapitre VII - DESORPTION D'OXYDES A PARTIR DE LA SOLUTION SOLIDE (T > 1700 K)	102
VII-1 - Rappels bibliographiques	
VII-2 - Résultats	
VII-3 - Equations des vitesses de désorption	
VII-4 - Constantes de vitesse de désorption rapportées aux concentrations	
VII-5 - Constantes de vitesse rapportées aux recouvrements	
VII-6 - Applications	
VII-7 - Discussion	
VII-8 - Conclusion	
Chapitre VIII - CINETIQUE DE REACTION DE L'OXYGENE AUX BASSES TEMPERATURES : REGIME DIFFUSIONNEL	128
VIII-1 - Résultats	
VIII-2 - Régime réactionnel et passage au régime diffusionnel	
VIII-3 - Régime diffusionnel (T < T(P))	
VIII-4 - Energie d'activation de la réaction de diffusion	

CINQUIEME PARTIE - CONCLUSIONS 140

ANNEXE I - Evolution de la texture des rubans de niobium lors du traitement thermique préalable	A-2
ANNEXE II - Les oxydes de niobium	A-11
ANNEXE III - Profil longitudinal de température	A-17
ANNEXE IV - Calcul du profil de concentration en régime transitoire de dégazage d'oxygène (T > 1700 K)	A-19

N.B. - On trouvera page 144 la nomenclature des symboles utilisés au
cours de ce travail.

PREMIERE PARTIE

INTRODUCTION

SOMMAIRE

CHAPITRE I - INTRODUCTION GENERALE

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE II - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

II-1 - Les phases du système niobium-oxygène

II-11 - La solution solide

II-12 - Les sous-oxydes

II-13 - Les oxydes

II-2 - Réactivités de l'oxygène et de la vapeur d'eau sur les phases du système niobium-oxygène

II-21 - Résultats à hautes pressions

II-22 - Résultats à moyennes pressions

II-23 - L'ultra-vide et la surface

II-231 - Purification des échantillons

II-232 - Résultats

II-3 - Conclusion

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE I

INTRODUCTION GENERALE

Bon nombre de métaux de transition, ainsi que leurs composés et alliages, présentent de remarquables propriétés, soit comme catalyseurs (Cu, Ni, Ag, Re, Pt), soit comme matériaux réfractaires (W, Re, Ta, Nb). Les principaux obstacles rencontrés lors de leur utilisation sont leur très grande réactivité vis à vis de l'oxygène et aussi le rôle inhibiteur que présente très fréquemment ce gaz au cours des réactions catalytiques.

Ce sont les travaux de LANGMUIR [1,2] qui montrèrent que les réactions hétérogènes s'étudient beaucoup mieux sous une faible pression que dans des conditions voisines de la normale : l'influence des processus secondaires - diffusion gazeuse, interactions entre molécules de l'atmosphère environnant l'échantillon et réactions parasites de composés résiduels - est réduite, voire supprimée, tandis que la durée de certaines étapes se trouvant allongée, celles-ci deviennent aisément observables. Ce type de recherche - outre les progrès qu'il a entraîné dans la connaissance des catalyseurs et des réfractaires - s'est avéré être d'un intérêt scientifique fondamental : on pouvait mettre en évidence expérimentalement les processus élémentaires dont est composé le mécanisme de la réaction chimique. Le développement de ces études est allé de pair avec celui des méthodes d'analyses, de plus en plus fines et précises : la spectrométrie de masse [3] (identification des gaz et mesures pressions partielles, dans le domaine de l'ultra-vide), la microscopie de pointe [4,5] et la diffraction d'électrons lents [6,7] (structures superficielles), la spectroscopie d'électrons Auger [8] (analyse des éléments superficiels).

On peut distinguer deux comportements distincts chez les métaux de transition, lors de leur interaction avec l'oxygène :

1°) Certains ne forment pas de nouvelles phases (pas de solution solide : dissolution inexistence ou négligeable, pas de formation d'oxydes). L'échantillon peut alors n'être considéré que comme une "surface" sur laquelle se déroulent tous les processus observés.

2°) Ce n'est plus du tout le cas lorsqu'il y a apparition de phases : les quantités apportées par l'adsorption ne restent alors pas nécessairement en surface - pas plus que les éléments soustraits par désorption n'y ont constamment séjourné - mais se répartissent entre la surface [9], les défauts tels que dislocations [10] et joints de grains [11] et le volume de l'échantillon. Au sens où elle impose le peuplement superficiel, donc la vitesse et le mode d'adsorption, cette répartition est le phénomène essentiel.

C'est ce mécanisme que nous nous proposons d'étudier, ainsi que l'adsorption et la désorption, dans le cas de l'interaction de l'oxygène sous basse pression ($< 10^{-4}$ torr) avec la solution solide niobium-oxygène. Cette recherche sur niobium vient à la suite d'études effectuées au laboratoire en particulier sur les deux autres métaux du groupe VA-tantale

[12] et vanadium [13] -, à des fins de comparaison. Nous nous sommes limités à l'étude de la solution solide : cette phase reste très voisine du métal pur, puisque, peu riche en oxygène, elle en conserve la structure [14,15]. Cela rend possible le parallélisme avec les autres métaux de transition et en particulier ceux appartenant au premier type cité.

Dans la revue bibliographique qui suit, les données relatives à la surface de la solution solide niobium-oxygène apparaissent comme étant à la fois très récentes et peu nombreuses. C'est à partir des questions restées en suspens que nous définirons plus précisément le sujet de notre travail ainsi que son découpage.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 I. LANGMUIR
J. Amer. Chem. Soc. 35 (1913) 105
- 2 I. LANGMUIR
J. Amer. Chem. Soc. 37 (1915) 1139
- 3 R.I. REED
Mass spectrometry, Academic Press (Londres) 1965
- 4 G. EHRLICH
Advances in Catalysis 14 (1963) 255
- 5 E.W. MULLER et TIEN TZOU TSONG
Fields Ion Microscopy (American Elsevier Publishing Company Inc.)
1969
- 6 R. DUCROS
Thèse 2ème sujet (Nancy) 1968
- 7 J.J. LANDER
Progress in solid state Chemistry, Vd. 2 (Pergamon Press)
- 8 A. PENTENERO
Catalysis Reviews 5 (1971) 199
- 9 M. GREEN
Solid State Surface Science (Vd. 2) Marcel DEKKER (New-York)
1973 pp 1-152
- 10 J. FRIEDEL
Dislocations, Pergamon Press (Oxford) 1964 pp 341-447
- 11 R.A. SWALIN
Thermodynamics of solids, John Wiley and Sons (New-York) 1962
pp 221-271
- 12 A. TARDIF
Thèse (Nancy) 1972
- 13 A. STEINBRUNN
Thèse (Nancy) 1972
- 14 A.U. SEYBOLT
Trans AIME 200 (1954) 774
- 15 E. GEBHARDT et R. ROTHENBACHER
Z. Metallkunde 54 (1963) 623

CHAPITRE II

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Nous allons tenter de mettre en évidence la nature et les propriétés de la solution solide niobium-oxygène, Nb-(O), à partir des travaux rapportés par la littérature.

Nous commencerons par l'étude du domaine d'existence de cette solution solide et par l'analyse des composés apparaissant à partir de sa limite. Puis nous envisagerons sa réactivité en présence d'oxygène : il est en effet logique de n'aborder les résultats cinétiques qu'en ayant une bonne connaissance des substrats rencontrés.

II-1 - LES PHASES DU SYSTEME NIOBIUM-OXYGENE

Le diagramme de phase (figure II-1) proposé par ELLIOTT [1] - et repris ultérieurement par ZAKHAROVA [2], NIEBUHR [3] et SAMSONOV [4] dans différents ouvrages de synthèse - fait apparaître, à degré d'oxydation croissant : la solution solide Nb-(O), le monoxyde NbO, le dioxyde NbO₂ et le pentoxyde Nb₂O₅.

II-11 - LA SOLUTION SOLIDE

En présence d'oxygène, la maille du réseau métallique se dilate de quelques pour cent, en raison directe de la teneur [5,6], mais conserve sa structure cubique centrée. D'après GEBHARDT et ROTHENBACHER [6], la solution solide obéit à la loi de Matthiessen [7] : la résistivité électrique augmente linéairement avec la concentration ($\Delta\rho = \alpha.C$). Récemment, ABRAHAM et DEVIOT [8] ont confirmé cette règle entre 63 et 300 K, pour du niobium de haute pureté. Cependant, en accord avec la théorie [9], d'autres expériences ont montré que cette règle n'est qu'une première approximation [10] : la loi de NORDHEIM [11] ($\Delta\rho = \alpha.C(1-C)$) serait plus proche de la réalité. En fait la concentration et le paramètre ne peuvent varier linéairement avec la concentration que si la solution solide est homogène : ce n'est pas rigoureusement le cas puisque les dislocations [12], les joints de grains et la surface [13,14] sont relativement beaucoup plus peuplés que la moyenne de l'échantillon. Notons aussi que l'enrichissement de la solution solide provoque l'accroissement de la dureté, et de la résistance à la traction [6,15-19] et l'augmentation de l'énergie d'activation de diffusion : suivant POWERS et DOYLE [20] la constante de diffusion passe de 0,021 exp (-26900/RT) à 0,82 exp (-32000/RT) quand la concentration passe de moins de 0,15 At % à 1,7 At %.

SEYBOLT [21], ELLIOTT [1], BRYANT [22], GEBHARDT et ROTHENBACHER [6], TAYLOR et DOYLE [23], NICKERSON et ALSTETTER [24] ont tour à tour étudié la concentration limite de la solution solide. Parmi l'ensemble des résultats, fortement dispersé (figure V-6 et tableau V-6), seules les données de BRYANT [24], GEBHARDT et ROTHENBACHER [6] et NICKERSON et ALSTETTER [24] présentent une certaine concordance. Cependant, tous les auteurs trouvent un large domaine d'homogénéité qui croît avec la tempéra-

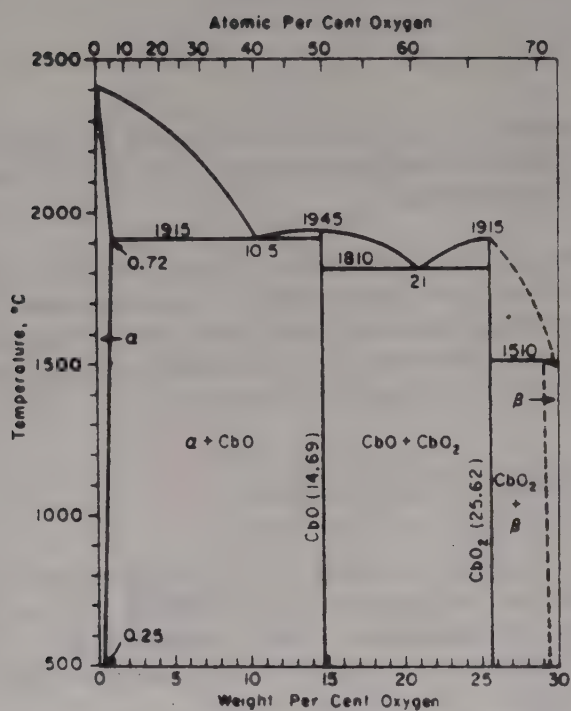


Fig. 20—Columbium-Oxygen Equilibrium Diagram.

Figure II-1 - Diagramme de phases du système niobium-oxygène, d'après ELLIOTT [1]

ture : de un à plusieurs At % entre 1000 et 1800 K, et tous mettent en évidence l'oxyde NbO au delà de la concentration limite et en équilibre avec celle-ci.

En dessous de 1070 K, GEBHARDT et ROTHENBACHER [6] observent des concentrations limites supérieures à ce que laissait prévoir l'extrapolation de la loi déterminée aux plus hautes températures. De même KOFSTAD et KJOLLESDAL [25], qui rencontrent au delà de 1000 K des solubilités compatibles avec les résultats de l'alinéa précédent, relèvent à 970 K, 870 K et 770 K des valeurs du paramètre de la solution solide correspondant respectivement à 3,4 At %, 3,9 At % et 8,6 At % (le calcul a été fait à l'aide de la loi de variation du paramètre proposée par GEBHARDT et ROTHENBACHER [6]): non seulement les valeurs sont très élevées, mais cette fois, la concentration limite croît lorsque la température diminue. Simultanément, aux confins de la solution solide, on identifie [6,25,26] les sous-oxydes NbO_x (Nb_6O), NbO_y (Nb_4O), NbO_z (Nb_2O) et les oxydes NbO, NbO_2 et Nb_2O_5 . Mais on ignore si ces composés sont - ou non - en équilibre avec la solution solide et dans quel ordre ils apparaissent. KOFSTAD [27] émet l'idée que les sous-oxydes pourraient favoriser la sursaturation de la solution et qu'ils seraient, en conséquence, métastables : cependant rien n'est prouvé à ce sujet.

Le fait que tous les oxydes apparaissent au voisinage de la solubilité limite, dans l'un ou l'autre domaine de température, montre l'intérêt qu'il y a à les répertorier. En plus du texte, on pourra se reporter tableau II-1, où sont réunies certaines des caractéristiques de ces composés et, pour mémoire celles du métal pur (nous avons retenu, de préférence, lorsqu'elles existaient, les données des tables de HULTGREEN et alii [28], des fiches ASTM ou des ouvrages de synthèse de NIEBUHR [3] et SAMSONOV [4]).

II-12 - LES SOUS-OXYDES

Découverts assez récemment, ces sous-oxydes sont encore assez mal connus. Ils ne se forment qu'aux basses températures (en-dessous de 970 K [3]): On en compte trois : NbO_x , NbO_y , NbO_z .

NbO_x a été mis en évidence et analysé par BRAUER et MULLER [29], qui lui donnèrent la formule Nb_6O . NORMAN, KOFSTAD et KRUDTAA [30,31] confirmèrent leurs travaux, mais MONFORT et alii [32] ont récemment proposé la formule Nb_8O .

D'après HURLEN [26], qui l'a découvert, NbO_y (Nb_4O) présente deux structures : l'une orthorhombique, isomorphe de TaO_y (Ta_4O), l'autre tétragonale de paramètres $a=2a_{\text{Nb}}$ et $c=a_{\text{Nb}}$; rappelons (tableau II-1) que $a_{\text{Nb}}=3,3000 \text{ \AA}$ (SEYBOLT [5] cité par STORMS [33]). Ultérieurement, STEEB et RENNER [34] trouvèrent en effet, pour cette deuxième structure : $a=6,65 \text{ \AA}$ $c=3,32 \text{ \AA}$; mais, selon eux la première est cubique, telle que $a=6,9 \text{ \AA}$.

En 1962, NORMAN [30] mettait en évidence un autre sous-oxyde, de formule Nb_2O . BRAUER et alii [35] ainsi que TERAOKA [36] ont confirmé ce résultat, mais MONFORT et alii [32] pensent que sa composition est Nb_3O . NbO_z est de structure tétragonale, isomorphe de TaO_z (Ta_2O) [6,30,35,36].

II-13 - LES OXYDES

NbO est cubique, de type NaCl, et les nombreuses déterminations de son paramètre, comprises entre $4,209 \text{ \AA}$ et $4,211 \text{ \AA}$ [1,36-43] concordent

bien. PHELPS et alii [44] ont mis cet oxyde en évidence à partir de 670 K. D'après KLOPP et alii [45], GEBHARDT et ROTHENBACHER [6] et TERAQ [36], il n'apparaît qu'à 770 K. Cependant GEBHARDT et ROTHENBACHER [6] n'excluent pas la possibilité de sa formation dès 670 K et TERAQ [36] dès 570 K.

D'après GOLDSCHMIDT [46] et BRAUER [37,47], l'oxyde NbO_2 a une maille de type rutile : $a_r=4,846 \text{ \AA}$ et $c_r=2993 \text{ \AA}$ [48]. Des réflexions additionnelles ont été attribuées par MAGNELI et alii [48], puis MARINDER [49,50] sur monocristaux à une grande maille [36] liée à celle de rutile : $a=2\sqrt{2}a_r=13,71 \text{ \AA}$ et $c=2c_r=5,985 \text{ \AA}$. Selon BLACKBURN [42], NbO_2 apparaît à la surface de l'échantillon à partir de 470 K. Cette observation est à rapprocher de celles de BELLINA, LEDERICH et O'NEAL [51-53] qui estiment que, entre 720 et 870 K, sous 3.10^{-6} à 3.10^{-4} torr d'oxygène, la surface se couvre d'une couche de plusieurs dizaines d'angstroëms de NbO_2 .

L'oxyde Nb_2O_5 est beaucoup plus complexe : les tables ASTM n'en relèvent pas moins de quinze formes, dont beaucoup relatives à des composés sous-stoechiométriques. Ceux-ci ont fait l'objet de nombreuses publications, souvent contradictoires [54-60]. D'après NORIN et MAGNELI [54], ils répondent à la formule générale $\text{Nb}_{3n+1}\text{O}_{8n-2}$ ($n=6,7,8,9$ correspondant à $\text{NbO}_{2,42}$; $\text{NbO}_{2,46}$; $\text{NbO}_{2,48}$; $\text{NbO}_{2,5}$). GATEHOUSE et WADSLEY [56] ont aussi postulé l'existence de $\text{NbO}_{2,37}$ ($n=5$). De leur côté SCHAFER et alii [59] préparent cinq phases sous-stoechiométriques. D'après MARUCCO [60], les contradictions relevées proviennent d'un défaut de contrôle des équilibres retenus. Ainsi cet auteur vérifie que les équilibres qu'il obtient sont réversibles. Il propose trois composés : $\text{NbO}_{2,42}$; $\text{NbO}_{2,47}$ et Nb_2O_5 , et construit le diagramme de phases correspondant.

BRAUER [37] pensait que le pentoxyde (stoechiométrique) existe sous trois formes : basse (L), moyenne (M) et haute température (H). Par une étude cristallographique, GOLDSCHMIDT [63] a montré que seule la dernière forme (H) est stable quelle que soit la température : la forme (L) est métastable et (M) est un mélange des deux autres, sans existence réelle.

Nb_2O_5 se forme à partir de 670 K d'après les résultats de HURLEN [26], qui a procédé à l'oxydation du niobium au-dessus de 380 K et suivant un large éventail de pressions.

L'existence d'un oxyde de formule Nb_2O_3 a été envisagée par ROSE [64] mais a été infirmée depuis [3,65].

II-2 - REACTIVITES DE L'OXYGENE ET DE LA VAPEUR D'EAU SUR LES PHASES DU

SYSTEME NIOBIUM-OXYGENE

L'évolution de la cinétique hétérogène est marquée par le désir d'une connaissance sans cesse plus fine des mécanismes réactionnels, induisant une amélioration rapide des techniques du vide. L'étude de l'interaction entre le niobium et l'oxygène ne fait pas exception, allant du travail conduit par INOUE [66] sous la pression atmosphérique à celui de DOOLEY et HAAS [67] qui atteignent un vide résiduel de quelques 10^{-11} torr.

Il est certain que des travaux anciens furent menés sous des pressions voisines de l'atmosphère, faute de pouvoir en obtenir de plus faibles.

oxydes	stabilité	couleur	structure cristalline	Paramètres				résistivité électrique
				a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)	
NbO_x (Nb_6O)	570K-770K [3]		tétraponale [29,35]	3,395		3,276		métallique [61]
NbO_y (Nb_4O)	620K-770K [3]		tétraponale [3,34]	6,65		3,32		métallique [61]
NbO_z (Nb_2O)	670K-970K [3]		tétraponale [3]	6,645		4,805		métallique [61]
NbO	$T_F=2218\text{K}$ [4]	gris [25,31]	cubique [1,29]	4,210				$500\mu\Omega.\text{cm}$ [42]
NbO_2	$T_F=2275\text{K}$ [4]	noir [31]	tétraponale [48] (ASTM 9-235) [30] (ASTM 17-717)	13,71 6,645		5,985 4,806		$4 \cdot 10^9 \mu\Omega.\text{cm}$ [42]
Nb_2O_5	$T_F=1783\text{K}$ [4]	blanc sous forme stoechiométrique plus foncé quand il est sous- stoechiométrique [26]	monoclinique* [62] (ASTM 16-53)	21,08	3,823	19,33	119°48'	$3 \cdot 10^{14} \mu\Omega.\text{cm}$ [42]

* Structure stable [63] de la forme stoechiométrique

TABLEAU II-1

Sous-oxydes et oxydes de niobium

Notons néanmoins que des articles très récents - par exemple, ceux de BOLLENRATH et PODDEY [68] et STRINGER [69] - montrent que ce domaine (celui des conditions normales) garde un grand intérêt, lié à l'utilisation industrielle du niobium.

Mais, au delà du torr, on ne peut guère utiliser de températures supérieures à 1500 K : les phénomènes, devenant trop rapides, sont indiscernables [70]. Pour les étudier, GEBHARDT, ROTHENBACHER, FROMM et JAKOB [71,72] employèrent de plus basses pressions : entre 10^{-6} et 10^{-2} torr. L'ensemble de la gamme de température est alors accessible à l'expérience.

Grâce à l'ultra-vide et avec les techniques récentes d'observation des couches superficielles, le métal pur devient caractérisé par la "propreté" de sa surface : pour le niobium, d'après KLEIN et LITTLE [73], qui furent les premiers à l'étudier de ce point de vue, un tel état ne peut être obtenu qu'en portant l'échantillon à 300 degrés du point de fusion, sous 10^{-10} torr. Cela peut mettre en cause les conclusions tirées des résultats obtenus aux plus hautes pressions.

Les trois domaines mis en évidence ci-dessus sont grossièrement dans l'ordre chronologique ; c'est cette suite qui nous paraît la plus indiquée pour suivre les évolutions de la littérature : après les hautes pressions, le haut vide puis l'ultra-vide.

II-21 - RESULTATS A HAUTES PRESSIONS

Sous 10^{-2} torr à 1 atmosphère, et entre 420 et 1270K, d'après HURLEN [26], l'avancement de l'oxydation passe par différents stades (figure II-2) les étapes linéaire (I) et parabolique (II) sont relatives à la solution solide, vraisemblablement accompagnée de sous-oxydes en dessous de 900K. Ces lois cinétiques ne sont aisément observables qu'aux basses températures et faibles pressions : c'est sans doute pourquoi, sous plus d'un torr d'oxygène, d'autres expérimentateurs signalent uniquement l'étape parabolique [42,74-75,77]. HURLEN attribue à NbO_x les teintes d'interférence qui apparaissent alors, entre 470 et 670 K, sur certains échantillons. Pour COX et JOHNSTON [77], elles sont dues à NbO et NbO_2 . BLACKBURN [42] penche

Figure II-2

Etapes de l'oxydation
du niobium, d'après
HURLEN [26]

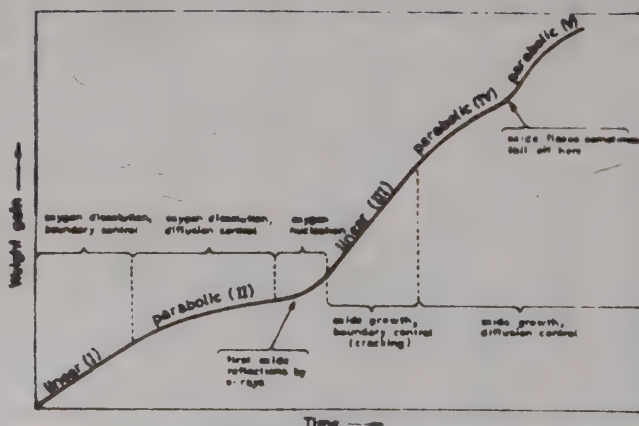


Fig. 4 The generalized oxidation time curve for niobium (linear scales).

pour NbO_2 , voire Nb_2O_5 sous-stoechiométrique, et apporte une preuve assez élégante de sa proposition : il mesure les résistances de contact qui sont bien supérieures à ce qui peut être relevé sur le métal pur ou le monoxyde NbO ; les sous-oxydes ayant une conductivité métallique [61], seuls NbO_2 et Nb_2O_5 peuvent, par leurs propriétés isolantes [30,31], justifier ce résultat.

HURLEN [26] divise la phase de formation des oxydes en trois étapes : linéaire (III), paraboliques (IV) et (V) (figure II-2). La réactivité est alors croissante avec la température, mis à part deux accidents, signalés par KOFSTAD et KJOLLESDAL [25] : l'un à 870 K - déjà observé par BRIDGES et FASSEL [78] ainsi que par AYLMOORE et alii [79] -, l'autre aux environs de 1070 K. Au-delà de ces températures, la réactivité chute sur une gamme de quelques dizaines de degrés avant de croître à nouveau. BOLLENRATH et PODDEY [68] confirmèrent ces faits par la suite. Les accidents disparaissent si l'on diminue suffisamment la pression : KOFSTAD et KJOLLESDAL [25] observent le premier sous un atmosphère et 100 torr, mais pas sous 10 torr, en bon accord avec GULBRANSEN et ANDREW [75] qui signalent, sous 76 torr, un assez long palier vers 900 K. De même, à 1070 K, la réactivité chute sous 100, 10 et 1 torr, mais elle est monotone croissante sous 0,1 torr [25].

Selon KOFSTAD [70], le premier phénomène correspond à la limite d'existence de NbO_2 : ce sous-oxyde, présent sous forme de plaquettes partant de la surface, crée des zones d'oxydation préférentielle. Au-delà de 870 K, NbO_2 devient progressivement instable et l'échantillon se couvre d'une couche protectrice de NbO_2 . BOLLENRATH et PODDEY [68], puis STRINGER [69] ont précisé cette interprétation ainsi que Mc KEE et WALLWORK [80]. Ces derniers estiment en outre que NbO_2 cesse d'apparaître lorsque le métal est suffisamment chaud pour se déformer au cours de la dissolution de l'oxygène. STRINGER [69] a mis en évidence des lignes de pores -engendrées par NbO_2 jusque 870 K - qui rendent la couche d'oxyde perméable. Le deuxième accident provient lui aussi d'une particularité du diagramme de phase : il est dû au passage de la forme basse température de Nb_2O_5 (qui apparaît, bien que métastable) à la forme haute température [70].

Au-dessus de 870 K, NbO , NbO_2 et Nb_2O_5 apparaissent directement, sans passer par l'intermédiaire des sous-oxydes. La solution solide est alors plus pauvre [25,26,70] et les étapes cinétiques qui la concernent sont difficilement observables [25,26,42,74-76,77] : logiquement, les recherches s'orientent vers les plus basses pressions, pour palier cette carence.

II-22 - RESULTATS A MOYENNES PRESSIONS

Entre 10^{-6} et 10^{-1} torr et de 1000 K aux plus hautes températures les observations se rangent autour de deux processus : la chimisorption de l'oxygène et sa désorption. Cette dernière, notable à partir de 1850 K, a lieu sous forme d'oxydes.

Entre 1050 et 1850 K, KOEBERLE [81], GEBHARDT et ROTHENBACHER [71], KOFSTAD et ESPEVIIC [82], DELGROSSO, CARTA et RICARD [83], HORZ [84], FER-RARI et PACIFICI [85], ont tour à tour étudié l'interaction de l'oxygène avec la solution solide $\text{Nb}-(\text{O})$. D'après l'ensemble de ces auteurs, la constante cinétique est indépendante de la concentration de $\text{Nb}-(\text{O})$, mais d'ordre un par rapport à la pression d'oxygène (la chimisorption est donc le processus déterminant). La valeur de son énergie d'activation est loin de réaliser

l'unanimité, ainsi qu'en témoignent les différents résultats : 15,5 kcal [81] ; 9,2 kcal [71] ; 23 kcal [82] ; 18,2 kcal [83] ; 14,2 kcal [84] et 10,3 kcal [85]. Cette grandeur est réputée correspondre à la différence entre les énergies d'activation de chimisorption dissociative et de désorption des espèces physisorbées.

Dépassant le stade de la solution solide, KOFSTAD et KJOLLESDAL [82], puis FERRARI et PACIFICI [85] ont étudié la formation des oxydes : sur ceux-ci, la réaction suit une loi parabolique dont la constante évolue en raison directe de la racine carrée de la pression, son énergie d'activation étant de 44 kcal suivant KOFSTAD et KJOLLESDAL et de 28,1 kcal selon FERRARI et PACIFICI. D'après KOFSTAD et KJOLLESDAL, cette évolution voit se former progressivement, sur l'échantillon, une couche protectrice de NbO_2 ; elle s'expliquerait par un mécanisme de type Wagner (dont le processus limitateur serait la diffusion à travers NbO_2). De leur côté, FERRARI et PACIFICI pensent que le film de NbO_2 qui s'étend en surface, se forme exclusivement sur support de NbO : ils comparent alors l'énergie d'activation trouvée par eux - 28,1 kcal - à la chaleur de diffusion du niobium dans l'oxyde NbO - 29,6 kcal [83] - et en déduisent que la diffusion du métal à travers NbO pourrait bien être à la fois le mode de croissance de NbO et l'étape élémentaire déterminante. Remarquons ici qu'aux basses températures et hautes pressions, divers auteurs [42,77] avaient déjà attribué à la présence de NbO_2 superficiel, l'étape parabolique observée sur la solution solide (II-21).

Au-delà de 1800-1900 K, à partir de la solution solide, il y a évaporation d'oxydes NbO et NbO_2 , aussi bien en présence d'oxygène [72,86-96], que de vapeur d'eau [97]. Selon tous les auteurs cités, les flux de désorption sont respectivement proportionnels à la concentration (NbO) et à son carré (NbO_2) et les constantes de vitesse dépendent uniquement de la température.

Il semble bien que l'essentiel des processus cinétiques relatifs à l'interaction entre l'oxygène et la solution solide $\text{Nb}-(\text{O})$ soient mis en évidence. Alors pourquoi utiliser l'ultra-vide et la panoplie des moyens d'étude des surfaces ? Peut être, simplement, pour "voir" cette surface.

II-23 - L'ULTRA-VIDE ET LA SURFACE

La première chose qu'on voit en surface, c'est un grand nombre d'impuretés. Il s'agit donc de les évacuer, avant toute expérience, pour obtenir une surface dite propre.

II-231 - Purification des échantillons

Différents travaux traitant de la purification du niobium sont présentés tableau II-2. Il s'agit uniquement ici des opérations susceptibles d'être conduites dans l'enceinte à vide elle-même, avant l'oxydation.

Dans les échantillons de bonne pureté, soit au voisinage de 99,9 %, les impuretés métalliques, dont on compte en moyenne quelques centaines de ppm, sont peu gênantes : à notre connaissance leur influence n'a jamais été décelée lors des analyses de la surface. Par contre, les métalloïdes ségrègent aisément [67] et peuvent conduire à un recouvrement superficiel appréciable, à partir de quantités globales infimes. Au critère ancien de pureté d'ensemble, accessible par l'analyse chimique ou la résistivité électrique [98], les techniques modernes - émission de champs, diffraction d'électrons lents et spectroscopie Auger - qui permettent l'observation des couches su-

Auteurs	Pureté initiale totale	Impuretés métalliques (ppm)	Température de dégazage	Durée du dégazage	Pression résiduelle	Bombardement ionique	Chauffage sous O ₂	Vérification
KLEIN et LITTLE [73]	99,7%	Principale impureté : tantale	2370 K		10 ⁻¹⁰ torr	non	non	Emission de champ
HAAS [99]			2370 K	1 heure	Quelques 10 ⁻¹⁰ torr	oui	non	DEL
ABRAHAM et DEVIOT [98]	> 99,9%	233	2400 K		5.10 ⁻⁹ torr	non	non	Résistivité électrique
DOOLEY et HAAS [67]	≥ 99,9% ≤ 99,95%	≈ 100	2370 K		2-5 10 ⁻¹¹ torr	oui	oui	DEL Auger
FARRELL, ISAACS et STRONGIN [13,14]			2070 K 2370 K	Plusieurs heures	5.10 ⁻¹⁰ torr 2.10 ⁻⁸ torr	non		DEL Auger

TABLEAU II-2

Purification des échantillons

perficielles, ajoutent la notion de "propreté" superficielle, souvent beaucoup plus exigeante.

Le mode de purification le plus employé est le chauffage à haute température - 2370 K selon la plupart des auteurs, c'est à dire à trois cents degrés du point de fusion - sous ultra vide (au maximum quelques 10^{-9} torr) [13,14,67,73,98,99]. En fait, cette méthode est systématiquement utilisée au cours de toutes les études conduites sous vide sur des échantillons de niobium.

Par spectroscopie Auger, DOOLEY et HAAS [67] ont constaté qu'on pouvait évacuer tous les métalloïdes couramment rencontrés : chlore, oxygène, soufre et même le carbone. Mais ce dernier demande jusqu'à deux ou trois jours de dégazage : il est préférable de l'éliminer soit par chauffage en présence d'oxygène ou d'hydrogène, soit par bombardement ionique.

Reste à déterminer si les contrôles de pureté sont probants. HOPKINS et IBRAHIM [100] estiment que la perfection du diagramme de diffraction des électrons lents est un critère sujet à caution. Ces auteurs ont obtenu, après chauffage à 1000 K, une surface "propre" de tantale - cliché (1x1) - que la spectroscopie Auger révélait fortement contaminée. Par contre, la spectroscopie Auger et le calcul de la résistivité électrique ne sont pas mis en cause et se complètent fort bien, montrant que le volume et la surface des échantillons ainsi traités sont tous deux "propres".

Enfin, il importe de remarquer qu'à la température ambiante, le niobium dissout l'oxygène avant même de former une monocouche complète, et ce sous très basse pression [100-101] : autrement dit, en présence du vide résiduel, un échantillon propre peut non seulement se couvrir d'impuretés, mais aussi en dissoudre.

II-232 - Résultats

PASTERNAK et EVANS [102] ont étudié, entre 3.10^{-8} et 3.10^{-6} torr, l'interaction de l'oxygène sur le niobium, de la température ambiante à 2100 K. A 300 K, le rendement de décomposition par choc sur l'échantillon dégazé est de 0,8 selon eux contre 0,6 valeur déterminée par OMAN et DILLON [103] et en son accord avec les résultats FARRELL et alii [14] qui l'estiment voisin de l'unité.

Au delà de 500 K, le rendement est initialement élevé (0,1-0,2) puis il décroît rapidement [102]. Sous 3.10^{-6} torr cette évolution n'est observée que jusque 800 K ; cette température limite croît avec la température. Ce travail est à rapprocher de ceux de MOLLIMARD, BARDOLLE, SIMON, PERRIN et DALIBARD [104-106] qui, sous 6.10^{-5} torr d'oxygène, relèvent une réactivité pratiquement constante au-delà de 900 K et en deça une décroissance du rendement qui présente alors une énergie d'activation relativement élevée. Ils estiment que ce phénomène est dû à un changement de mode d'adsorption. Par ailleurs, PASTERNAK et EVANS signalent la formation superficielle d'un oxyde - non identifié - d'une émissivité supérieure à celle du métal et ayant une moindre réactivité vis à vis de l'oxygène. Cet oxyde pourrait bien être NbO_2 , mis en évidence au moyen de la diffraction d'électrons rapides par O'NEAL et alii [52], entre 620 K et 870 K sous 3.10^{-4} torr : selon ces auteurs NbO_2 forme un film de quelques dizaines d'ångströms d'épaisseur tandis que le processus déterminant est la diffusion.

Selon PASTERNAK et EVANS, à plus haute température (entre 1350 et 1750 K), le rendement de décomposition par choc décroît d'une valeur initiale de 0,7 à une limite de 0,2 quand la concentration volumique augmente et approche de la solubilité limite. D'après eux, cette évolution est due à l'existence de deux types de sites superficiels dont le taux d'occupation est régi par une loi d'équilibre entre l'adsorbat et les atomes dissous ; la constante de cette dernière serait $3.10^{-4} \exp(-27000/RT)$. Par spectroscopie Auger, FARRELL et alii [14] ont trouvé $3.10^{-3} \exp(-17000/RT)$ par détermination directe et postulent que l'oxygène peut soit se chimisorber, soit se physisorber pour se désorber ou migrer et se chimisorber. Ces deux interprétations sont voisines. Mais d'où vient la différence entre ces résultats et ceux obtenus sous haut-vide que nous avons décrit précédemment (paragraphe II-22)? Sans doute pas des gammes de pression employées : si PASTERNAK et EVANS ne dépassent pas 3.10^{-6} torr, HORZ [84] a conduit certaines expériences sous 5.10^{-5} torr : l'écart est bien mince. Mais si HORZ procède au traitement thermique préalable sous 10^{-6} torr, PASTERNAK et EVANS l'effectuent sous ultra-vide (10^{-8} torr) ; il est bien possible qu'à la suite d'un dégazage insuffisant, le début de l'évolution décrite par PASTERNAK et EVANS soit gommé et n'ait pas pu, en conséquence, être décelé sous haut vide. Il existe une bonne preuve de ce que nous avançons. HORZ [84] a rassemblé les données de la littérature concernant les rendements de décomposition par choc de l'oxygène sur le niobium pur ; dans le domaine qui nous intéresse, soit entre 1250 K et 1900 K, la dispersion est considérable : certains auteurs trouvent moins de 0,1, contre 0,7 à PASTERNAK et EVANS [102]. Les écarts ne peuvent pas être justifiés par des erreurs sur le calcul des rendements, puisqu'à haute température, tous les résultats se situent entre 0,6 et 0,8 (le dégazage est alors permanent). Cet exemple montre bien l'importance des opérations de purification.

Aux plus hautes températures, ROVNER, A. DROWART, DEGREVE, J. DROWART [107] ont étudié la désorption de NbO et NbO_2 , sous $2,6.10^{-5}$ torr d'oxygène, par spectrométrie de masse ; ils mesurent ainsi directement les flux d'espèces désorbées. Ils confirment l'essentiel des résultats de GEBHARDT, ROTHENBACHER, FROMM, JEHN et HORZ [72,86-96] et reprennent leurs interprétations. Notons cependant que ces deux groupes d'auteurs sont en désaccord sur les valeurs de certaines des grandeurs thermodynamiques employées.

II-3 - CONCLUSION

Aux hautes pressions - mise à part la température - la solution solide n'est caractérisée que par les phases qui l'accompagnent. Aux plus basses pressions, les auteurs retiennent aussi la concentration, et l'ultra vide donne accès aux données les plus fines : nature, importance et structure des espèces superficielles. La littérature est loin d'utiliser toutes les possibilités de cette palette de variables : le recouvrement n'est décrit qu'entre 1350 K et 1800 K, et si, au-dessous de 900 K, la nature des espèces superficielles et la réactivité sont discutées, il n'est pas tenu compte de la concentration. Aussi les différents mécanismes proposés, relatifs à l'un ou à l'autre domaine de température, sont d'autant plus difficile à relier qu'ils ne sont pas fondés sur les mêmes grandeurs.

Parallèlement, si l'on parcourt la liste des expériences faites sous ultra-vide, nombre de lacunes apparaissent. Ainsi aux très basses et très hautes températures, une seule pression d'étude a été utilisée. Lorsque la concentration de la solution solide est retenue comme paramètre, le domaine d'homogénéité n'est jamais totalement parcouru. Enfin, que se passe-t-il donc entre le phénomène relevé à 900 K par MOLLIMARD et alii [104-106] et l'évolution décrite à 1350 K par PASTERNAK et EVANS [102] ?

Portant sur l'interaction entre l'oxygène et la solution solide niobium-oxygène, de la température ambiante à 2350 K, sous $5 \cdot 10^{-9}$ à 10^{-4} torr, ce travail doit permettre de combler certaines des lacunes relevées ci-dessus.

Les paramètres étudiés sont la concentration volumique, le taux de recouvrement et le rendement de décomposition par choc. Les valeurs des solubilités limites rapportées par la littérature sont dans l'ensemble fort dispersées : cette question fera l'objet d'un premier chapitre. Le taux de recouvrement, et ce qui le lie à la concentration, sera étudié au cours d'un second, mais seulement dans l'intervalle de température où la chimisorption est l'étape déterminante : l'équilibre entre l'adsorbat et les atomes de volume [14], constamment réalisé, est alors aisément observable.

Mais s'étend-il en dehors de cette fourchette ? Vers les plus hautes températures et vers les plus basses ? Si oui, comment s'articule-t-il avec les processus spécifiques à ces domaines (évaporation, diffusion, ...) ? Sinon, par quoi est-il remplacé ? Les deux derniers chapitres tenteront de répondre à ces questions.

Nous n'aborderons bien entendu les recherches proprement dites qu'après l'exposé des méthodes expérimentales, d'où le plan de ce mémoire :

Deuxième partie : Méthodes expérimentales

- Chapitre III - Montages expérimentaux et préparation des échantillons
- Chapitre IV - Grandeurs mesurées et analyses

Troisième partie : Constante de transfert surface-volume de la solution solide niobium-oxygène

- Chapitre V - Concentrations volumiques. Etudes et valeurs limites
- Chapitre VI - Chimisorption de l'oxygène ou de la vapeur d'eau et taux de recouvrement rapportés à la concentration

Quatrième partie : Mécanismes de l'interaction niobium-oxygène aux hautes (> 1700 K) et basses (< 1000 K) températures

- Chapitre VII - Désorption d'oxydes à partir de la solution solide ($T > 1700$ K)
- Chapitre VIII - Cinétique de réaction de l'oxygène aux basses températures : régime diffusionnel

Cinquième partie : Conclusions

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R.P. ELLIOTT
Trans. Amer. Soc. Metals 52 (1960) 990 et ASTM 15-535
- 2 G.V. ZAKHAROVA
Le niobium et ses alliages (en russe) Metalurgizdat (1961)
- 3 J. NIEBUHR
J. of the Less-Common Metals 11 (1966) 191
- 4 G.V. SAMSONOV
The oxide handbook IFI-PLENUM (New-York) 1973
- 5 A.U. SEYBOLT
Trans. AIME 200 (1954) 774
- 6 E. GEBHARDT et R. ROTHENBACHER
Z. Metallkde 54 (1963) 623
- 7 A. MATTHIESSEN et C. VOGT
Proc. Roy. Soc. (Londres) 12 (1863) 652
- 8 J.M. ABRAHAM et B. DEVIOT
J. of Less-Common Metals 29 (1972) 311
- 9 H. BROSS
Z. Naturforsch. 14a (1959) 560
- 10 A. KÖTHE
Acta Met. 16 (1968) 357
- 11 L. NORDHEIM
Ann. Phys. 9 (1931) 607
- 12 B. HOUSSIN, J.F. FRIES, G. CIZERON et P. LACOMBE
J. Of Less-Common Metals 32 (1973) 137
- 13 H.H. FARRELL et M. STRONGIN
Surface Science 38 (1973) 18
- 14 H.H. FARRELL, H.S. ISAACS et M. STRONGIN
Surface Science 38 (1973) 31
- 15 A.G. QUARRELL
Niobium, Tantalum, Molybdenum and Tungsten - Elsevier
(New-York) 1961 p. 301
- 16 Z.C. SZKOPIAK
J. Less. Common Metals 19 (1969) 93

- 17 G. ELSSNER et G. HORZ
J. Less-Common Metals 21 (1970) 451
- 18 P. MAZOT
Revue de Phys. App. 5 (1970) 387
- 19 P. MAZOT
Acta Met. 21 (1973) 943
- 20 R.W. POWERS et M.V. DOYLE
J. Appl. Phys. 30 (1959) 514
- 21 A.U. SEYBOLT
Trans. AIME 200 (1954) 774
- 22 R.T. BRYANT
J. Less-Common Metals 4 (1962) 62
- 23 A. TAYLOR et N.J. DOYLE
J. Less-Common Metals 13 (1967) 313
- 24 W. NICKERSON et C. ALSTETTER
Scripta Met., 7 (1973) 229
- 25 P. KOFSTAD et H. KJOLLESDAL
Trans AIME 221 (1961) 285
- 26 T. HURLEN
J. Inst. Metals 89 (1960-1) 273
- 27 P. KOFSTAD
High Temperature Oxidation of Metals J. Wiley (New-York)
1966 p. 211
- 28 R. HULTGREEN, R.L. ORR, P.D. ANDERSON et K.K. KELLEY
Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys
(1970)
- 29 G. BRAUER et H. MULLER
"Mineral Chemistry" (16 th International Congress of Pure and
Applied Chemistry PARIS (1957)) - Butterworths Scientific
Publications (Londres) 1958 - p. 63
- 30 N. NORMAN
J. Less-Common Metals 4 (1962) 52
- 31 N. NORMAN, P. KOFSTAD et D.J. KRUDTAA
J. Less-Common Metals 4 (1962) 124
- 32 Y. MONFORT, A. MAISSIEU, G. ALLAIS et A. DESCHANVRES
J. of Crystal Growth 13/14 (1972) 829
- 33 E.K. STORMS
Refractory Materials (Vol. 2) Academic Press (New-York) 1967 p. 66
- 34 S. STEEB et J. RENNER
Z. Metallkunde 56 (1965) 531

- 35 G. BRAUER, H. MULLER et G. KUHNER
J. Less-Common Metals 4 (1962) 533
- 36 N. TERA0
Japan J. Appl. Phys. 2 (1963) 156
- 37 G. BRAUER
Z. Anorg. Allgem. Chem. 248 (1941) 1
- 38 G. ANDERSSON et A. MAGNELI
Acta Chem. Scand. 11 (1957) 1065
- 39 S.I. ALYAMOVSKII, G.P. SHVEIKIN et P.V. GEL'D
Zh. Neorg. Khim, 3 (1958) 2437
- 40 O. KUBASCHEWSKI et B.E. HOPKINS
J. Less-Common Metals 2 (1960) 172
- 41 O.P. KOLCHIN et N.V. SUMAROKOVA
Soviet J. At. Energy 10 (1961) 167
- 42 P.E. BLACKBURN
J. Electrochem. Soc. 109 (1962) 1142
- 43 A.L. BOWMAN, T.C. WALLACE, J.L. YARNELL et R.G. WENZEL
Acta Cryst. 21 (1966) 843
- 44 R.T. PHELPS, E.A. GULBRANSEN et J.W. HICKMAN
Indust. Eng. Chem. 18 (1946) 391
- 45 W.D. KLOPP, C.T. SIMS, R.I. JAFFEE
Proc. Second United Nations International Conferences on the
Peaceful Uses of Atomic Energy 6 (1958) 293
- 46 V.M. GOLDSCHMIDT
Trans. Faraday Soc. 25 (1929) 253
- 47 G. BRAUER
Naturwissenschaften 28 (1940) 30
- 48 A. MAGNELI, G. ANDERSSON et G. SUNDKVIST
Acta Chem. Scand 9 (1955) 1402
- 49 B.O. MARINDER
Acta Chem. Scand 15 (1961) 707
- 50 B.O. MARINDER
Arkiv Kemi 19 (1962) 435
- 51 R.J. LEDERICH et J.J. BELLINA Jr
J. Opt. Soc. Am. 60 (1970) 1697
- 52 J.E. O'NEAL, R.J. LEDERICH et J.J. BELLINA Jr
Metall. Trans. 3 (1972) 599
- 53 J.J. BELLINA Jr, R.J. LEDERICH et J.E. O'NEAL
J. Appl. Phys. 43 (1972) 287

- 54 R. NORIN et A. MAGNELI
Naturwissenschaften 47 (1960) 354
- 55 R. NORIN
Naturwissenschaften 52 (1965) 300
- 56 B.M. GATEHOUSE et A.D. WADSLEY
Acta Cryst. 17 (1964) 1545
- 57 R. GRUEHN et H. SCHAFER
Naturwissenschaften 50 (1963) 642
- 58 L.M. KOVBA, V.K. TRUMOV et Z.A. POL'SCIKOVA
Neorgan. Mater. 3 (1967) 403
- 59 H.S. SCHAFER, D. BERGNER et R. GRUEHN
Z. Anorg. Allgem. Chem. 365 (1969) 31
- 60 J.F. MARUCCO
C.R. Acad. Sc. PARIS 275 (1972) série C - 1391
- 61 S. STEEB et J. RENNER
Metall 21 (1967) 93
- 62 J. ROTH
Research NBS 62 (1959) 27
- 63 H.J. GOLDSCHMIDT
J. Inst. Metals 87 (1958-9) 235
- 64 H. ROSE
Ann. Physik Chemie 104 (1858) 310
- 65 G. GRUBE, O. KUBASCHEWSKI et K. ZWIAUER
Z. Electrochem. 45 (1939) 885
- 66 H. INOUE
ORNL 1565 contract N° W-7405-eng-26 (1953)
- 67 G.J. DOOLEY III et T.W. HAAS
J. Vac. Sc. Techn. 7 (1970) 90
- 68 F. BOLLENRATH et P. PODDEY
Metall 22 (1968) 702
- 69 J. STRINGER
Acta Met. 17 (1969) 1227
- 70 P. KOFSTAD
O.C. pp. 209-227
- 71 E. GEBHARDT et R. ROTHENBACHER
Z. Metallkde 54 (1963) 689
- 72 E. GEBHARDT, E. FROMM et D. JAKOB
Z. Metallkde 55 (1964) 432

- 73 R. KLEIN et J.W. LITTLE
Surface Science 2 (1964) 167
- 74 E.A. GULBRANSEN et K.F. ANDREW
J. Electrochem. Soc. 96 (1949) 364
- 75 E.A. GULBRANSEN et K.F. ANDREW
Trans. AIME, 188 (1950) 586
- 76 E.A. GULBRANSEN et K.F. ANDREW
J. Electrochem. Soc. 105 (1958) 4
- 77 B. COX et T. JOHNSTON
Trans AIME 227 (1963) 36
- 78 D.W. BRIDGES et W.M. FASSEL Jr
J. Electrochem. Soc. 105 (1958) 4
- 79 D.W. AYLMOORE, S.J. GREGG et W.B. JEPSON
J. Electrochem. Soc. 107 (1960) 495
- 80 I. Mc KEE et G.R. WALLWORK
J. Less-Common Metals 30 (1973) 249
- 81 H. KOEBERLE
Dissertation Technische Hochschule Stuttgart (1960)
- 82 P. KOFSTAD et S. ESPEVIK
J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 153
- 83 E.J. DELGROSSO, J.S. CARTA et A. RICARD
The Low-Pressure Oxidation of Pure Columbium, AEC
Research and Development Report PWAC-460, Sept. 1965
- 84 G. HORZ
Z. Metallkunde 59 (1968) 283
- 85 A. FERRARI et G. PACIFICI
La Metallurgia Italiana 10 (1971) 519
- 86 E. FROMM
Z. Metallkunde 57 (1966) 540
- 87 E. FROMM et H. JEHN
Z. Metallkunde 58 (1967) 61
- 88 E. FROMM et H. JEHN
J. Less-Common Metals 15 (1968) 242
- 89 G. HORZ
Z. Metallkunde 59 (1968) 141
- 90 G. HORZ
Z. Metallkunde 60 (1969) 115
- 91 E. FROMM et H. JEHN
Vacuum 19 (1969) 191

- 92 G. HORZ
Z. Metallkde 60 (1969) 121
- 93 G. HORZ et E. GEBHARDT
Werkstoffe und Korrosion 21 (1970) 995
- 94 E. FROMM
J. Vac. Sc. Techn 7 (1970) 100
- 95 G. HORZ
Z. Metallkde 62 (1971) 417
- 96 E. FROMM et H. JEHN
Metall. Trans. 3 (1972) 1685
- 97 E. FROMM et H. JEHN
Z. Metallkde 58 (1967) 120
- 98 J.M. ABRAHAM et B. DEVIOT
J. Less-Common Metals 29 (1972) 311
- 99 T.W. HAAS
Surface Science 5 (1966) 345
- 100 B.J. HOPKINS et M. IBRAHIM
Vacuum 23 (1973) 135
- 101 T.W. HAAS, A.G. JACKSON et M.P. HOOKER
J. Chem. Phys. 46 (1967) 3025
- 102 R.A. PASTERNAK et B. EVANS
J. Electrochem. Soc. 114 (1967) 452
- 103 R.M. OMAN et J.A. DILLON Jr
Surface Science 2 (1964) 227
- 104 D. MOLLIMARD, J. BARDOLLE, D. SIMON, C. PERRIN et G. DALIBARD
Revue de Phys. App. 5 (1970) 599
- 105 D. SIMON et J. BARDOLLE
C.R. Acad. Sc. Paris 272 (1971) 1800
- 106 D. SIMON et J. BARDOLLE
25^e réunion Société de Chimie Physique - Dijon 8-12 juillet 1974
- 107 L.H. ROVNER, A. DROWART, F. DEGREVE et J. DROWART
1967 Contrat AF 61 (052)-700

DEUXIEME PARTIE

METHODES EXPERIMENTALES

SOMMAIRE

RESUME

INTRODUCTION

CHAPITRE III - MONTAGES EXPERIMENTAUX ET PREPARATION DES ECHANTILLONS

- III-1 - Installations à vide et appareils de mesure
 - III-11 - Appareil ultra-vide avec spectromètre de masse (A)
 - III-12 - Platine chauffante haut-vide (B)
 - III-13 - Installation ultra-vide avec spectromètre de masse en vision directe (C)
 - III-131 - Schéma d'ensemble
 - III-132 - Déplacement du ruban
 - III-133 - Tension du ruban à haute température
 - III-14 - Spectroscopie Auger (D)
 - III-15 - Mesure des températures
 - III-16 - Mesure des résistances
- III-2 - Produits utilisés
 - III-21 - Gaz : vapeur d'eau, oxygène
 - III-22 - Rubans de niobium
- III-3 - Traitement préalable des échantillons
 - III-31 - Evolution du spectre Auger
 - III-32 - Evolution de la résistivité
 - III-33 - Evolution de la texture

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE IV - GRANDEURS MESUREES ET ANALYSES

- IV-1 - Gradients de concentration
 - IV-11 - Gradient transversal
 - IV-12 - Gradient longitudinal
- IV-2 - La phase gazeuse dans la réaction gaz-solide
 - IV-21 - Rendement de décomposition par choc
 - IV-22 - Vitesses de réaction
- IV-3 - Bilans de matière
 - IV-31 - Jauge de MacLeod
 - IV-32 - Résistance électrique
 - IV-33 - Spectromètre de masse
 - IV-331 - Etalonnage des flux d'oxydes provenant de Nb-(O) ($T > 1700$ K)
 - IV-332 - Vérification de l'étalonnage
 - IV-333 - Généralisation

- IV-4 - Identification des phases formées et des substrats
 - IV-41 - Résistance électrique
 - IV-42 - Méthodes d'analyse supplémentaires
- IV-5 - Etude des recouvrements superficiels
 - IV-51 - Le spectre et son évolution avec le recouvrement
 - IV-52 - Evolution du spectre avec la température
 - IV-53 - Signification des figures IV-3(c) et IV-3 (e)

BIBLIOGRAPHIE

RESUME

Nous utilisons quatre enceintes à vide, toutes munies d'un spectromètre de masse permettant de mesurer les vitesses réactionnelles avec précision. La première est une enceinte à ultra-vide classique. La seconde, munie d'une platine chauffante à haut vide placée sous microscope optique, est destinée à l'observation in situ des changements éventuels de morphologie des échantillons (recristallisation, striation, germination). La troisième est conçue pour l'étude des produits volatils condensables, émis par l'échantillon. La dernière est équipée d'un spectroscope à électrons Auger pour la détermination des concentrations superficielles. Les trois premières installations permettent la mesure de la résistance électrique des échantillons, moyen de connaître les teneurs volumiques.

Pour parfaire la définition des substrats réactionnels (phases formées et textures cristallines) des analyses aux rayons X sont effectuées (chambre Debye-Scherrer et goniomètre de texture).

Nos échantillons sont dégazés préalablement à haute température, sous ultra-vide, afin d'évacuer certaines impuretés et d'obtenir de façon reproductible une texture stable et connue.

Quelques rappels de théorie du vide sont présentés ainsi que les moyens utilisés pour procéder aux bilans de matière. On expose une méthode d'étalonnage des spectromètres de masse, fondée sur la mesure de la résistance électrique de l'échantillon et applicable en particulier aux espèces volatiles condensables. Pour étalonner les signaux Auger on détermine des références connues et reproductibles (Par exemple, le recouvrement à la concentration limite de la solution solide niobium-oxygène).

CHAPITRE III

MONTAGES EXPERIMENTAUX ET PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les quatre appareils utilisés reposent sur le même principe : un échantillon est placé dans une enceinte à vide munie d'un spectromètre de masse.

Le premier réacteur décrit est fondé sur une technique expérimentale due à WACH [1,2]. Le but de celle-ci est l'étude de la réaction gaz-solide par la mesure simultanée de paramètres relatifs à la surface du solide (principalement le rendement de décomposition par choc) et à son volume (résistivité, composition). La seconde installation a été construite suivant un modèle similaire par PIQUARD [3], pour pouvoir observer les échantillons in situ au moyen d'un microscope optique. Dans le troisième appareil, l'échantillon est vu directement de la cage d'un spectromètre de masse : cela permet l'étude des produits volatils qui se désorbent de la solution solide à haute température et qui, destinés à se condenser ou à se recombinaer, ne seraient pas détectés dans une enceinte classique. Enfin, nous avons utilisé un spectroscopie à électrons Auger pour déterminer les recouvrements superficiels. Nous apportons d'autre part quelques précisions sur la mesure des températures et des résistances électriques des échantillons.

Nous évoquerons ensuite les caractéristiques - notamment la pureté - des produits utilisés. L'étude de la littérature (paragraphe II-231) ayant montré à la fois l'importance et la difficulté de la purification des métaux employés, nous examinerons particulièrement l'efficacité du traitement préalable que nous effectuons.

III-1 - INSTALLATIONS A VIDE ET APPAREILS DE MESURE

III-11 - APPAREIL A ULTRA-VIDE AVEC SPECTROMETRE DE MASSE (A)

L'appareil est schématisé sur la figure III-1. Le réacteur② est une ampoule de verre pyrex dans laquelle est suspendu l'échantillon métallique① (ruban long et mince : 180 mm x 1 ou 2 mm x 0,03 mm) chauffé par effet joule et à travers laquelle circule le gaz réactif en régime dynamique de Knudsen [4]. L'ampoule, à double paroi pour permettre son maintien à température constante (20° C) par circulation d'eau, est de forme cylindrique compte tenu de la forme en U du ruban réactionnel.

Le réacteur est mis et maintenu sous ultra-vide par un piège cryogénique③ et un groupe de pompage comprenant en série deux pompes à diffusion d'huile④ et ⑤ (BALZERS DIFF 20 G (4 l/s) et BALZERS DIFF 10 W (2 l/s)) et une pompe à palettes⑥ (BEAUDOIN). La vitesse de pompage résultante est, au niveau du réacteur, de quelques litres par seconde. La qualité du vide obtenu (3.10^{-9} torr) est en partie due au fait que cette installation est étuvable à 400° C.

Les gaz réactifs utilisés, emmagasinés dans le volume⑦ sont introduits par la vanne⑧ (GRANVILLE-PHILLIPS) dans le réacteur, sous des pressions

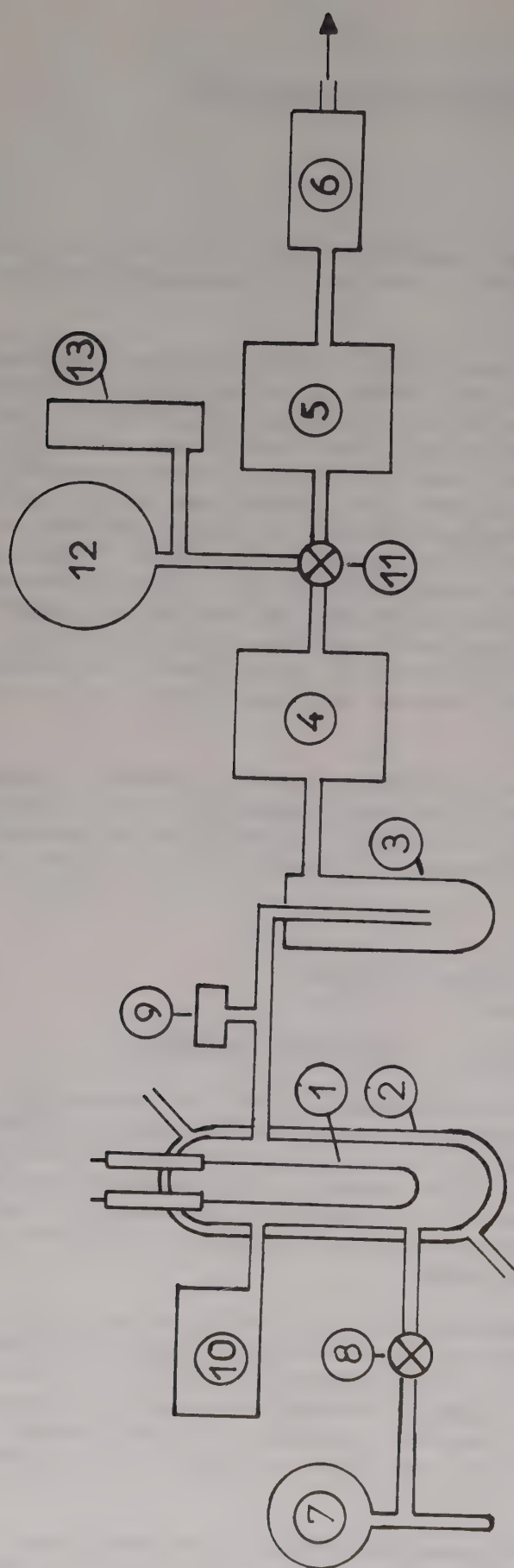


Figure III-1 - Schéma de principe de l'installation A

- 1 Echantillon, 2 Réacteur,
- 3 Piège cryogénique,
- 4 et 5 Pompes à diffusion d'huile
- 6 Pompe à palettes, 7 Volume de stockage
- du gaz réactif, 8 Vanne d'introduction réglable,
- 9 Jauge à ionisation, 10 Spectromètre de masse,
- 11 Robinet double voie, 12 Volume étalonné,
- 13 Jauge de Mac Léod

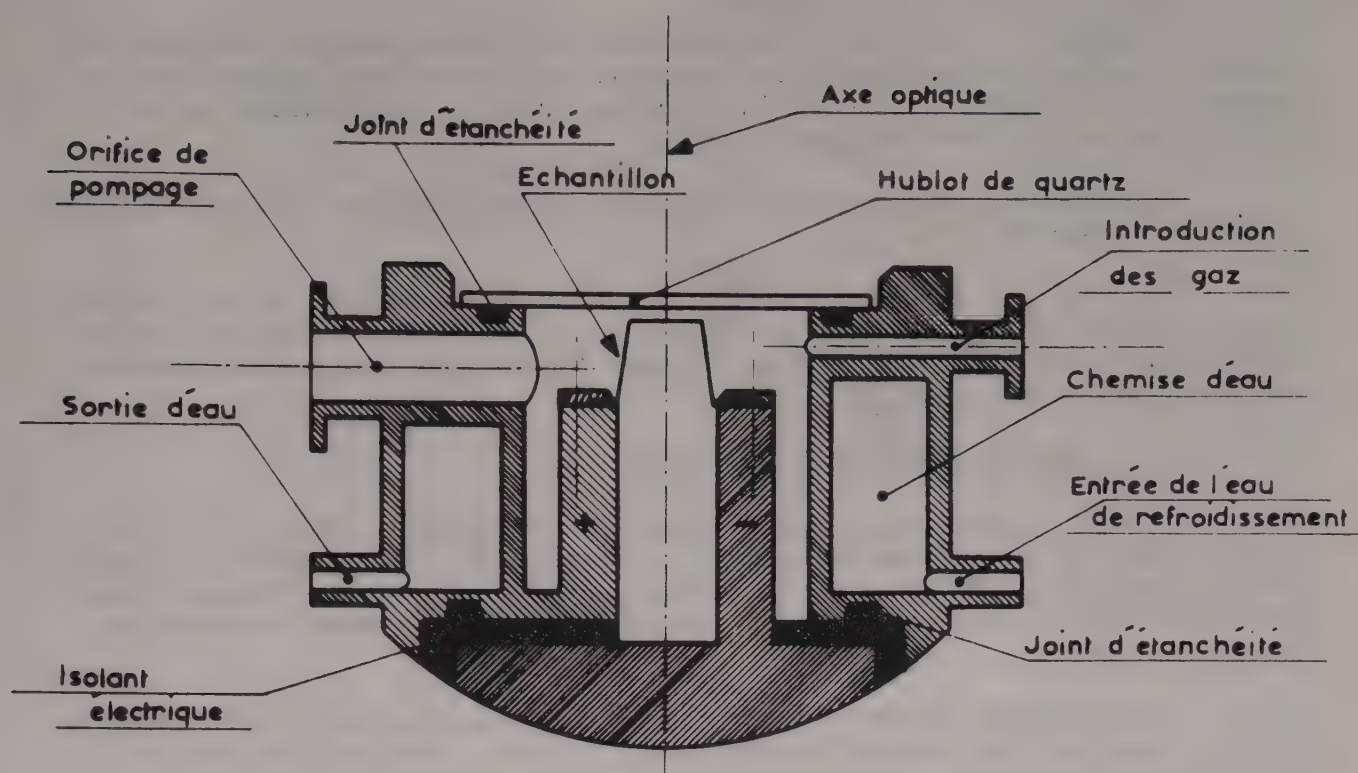


Figure III-2 - Schéma du réacteur (platine chauffante sous microscope) de l'appareil B

pouvant aller de 10^{-7} à 10^{-4} torr. Pour une position donnée de la vanne, la pression est constante dans le réacteur si elle est maintenue à une certaine valeur dans le réservoir ; à cette fin :

- Les gaz retenus sous forme de vapeur saturante (H_2O) sont thermostatés à la température de la glace fondante.

- Les espèces sous forme de vapeur sèche (O_2) sont emmagasinées dans un réservoir de grand volume, sous une pression suffisante pour ne subir qu'une diminution négligeable au cours d'une manipulation, la température de la pièce étant par ailleurs régulée au mieux.

Le réacteur est muni d'une jauge à ionisation (9) et d'un spectromètre de masse (10) (AEI MS 10).

Le robinet à double voie (11), placé après la première pompe à diffusion permet de refouler les gaz provenant de l'enceinte (et ayant franchi le piège à air liquide) dans le volume étalonné (12) où leur pression est mesurée par une jauge de MacLeod (13).

III-12 - PLATINE CHAUFFANTE HAUT-VIDE (B)

Cette installation permet d'observer les échantillons, en cours d'expérience, au moyen d'un microscope optique (LEITZ, type PANPHOT). L'épaisseur du hublot d'observation et la distance entre celui-ci et l'échantillon imposent l'utilisation d'objectifs compensés : le grossissement maximum est limité à $\times 420$.

Le réacteur (figure III-2) est une platine chauffante LEITZ (modèle $1750^\circ C$) adaptée à un appareil à vide en tous points semblable au premier décrit. En particulier, elle a été modifiée pour recevoir des joints d'étanchéité de qualité VITON qui permettent d'atteindre un vide limite meilleur, cependant limité à 10^{-6} torr faute de pouvoir étuver le réacteur. L'échantillon est un ruban d'une longueur de 28 mm, imposée par la géométrie de l'appareil.

III-13 - INSTALLATION ULTRA-VIDE AVEC SPECTROMETRE DE MASSE EN VISION DIRECTE (C)

Cet appareil est destiné à l'étude des produits volatils condensables et permet en outre de suivre l'évolution des échantillons (concentrations, apparition et développement de phases) par la mesure de leur résistance électrique.

La méthode utilisée nécessite de pouvoir faire cesser le flux d'espèces volatiles en direction de la source du spectromètre de masse : le dispositif qui nous a paru le meilleur est le déplacement de l'échantillon. Ce dernier étant un ruban chauffé par effet joule et les amenées servant de prises de potentiel lors des mesures de résistance, les contacts par frottement sont exclus.

Pour que les indications données par ces mesures soient suffisamment précises, le ruban doit être long : pour éviter sa déformation à haute température, il est maintenu sous tension, sans cependant en provoquer l'élongation permanente.

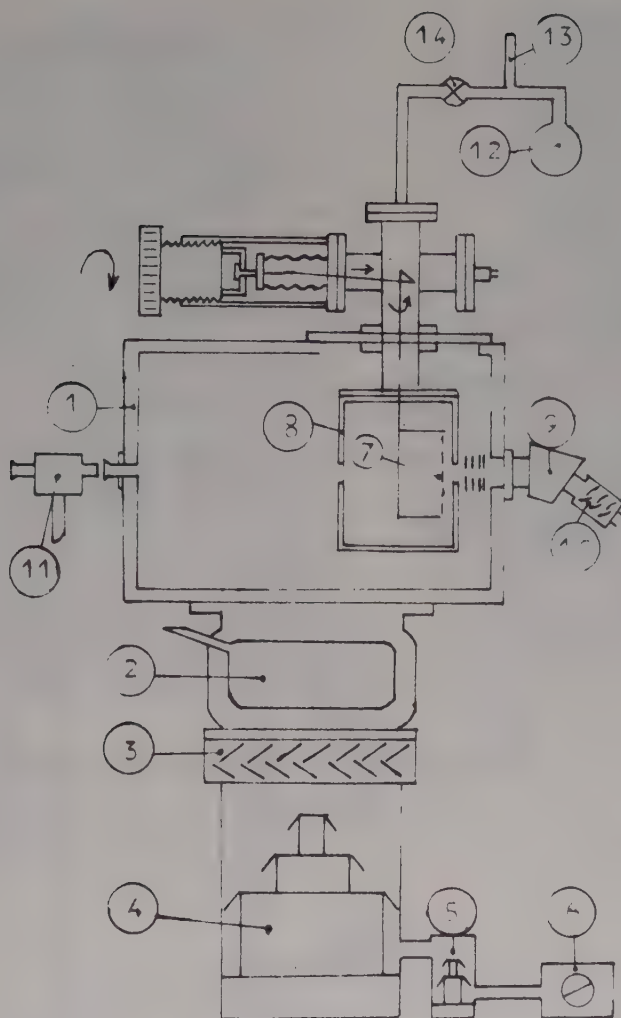


Figure III-3 - Schéma d'ensemble de l'installation D

- 1 Enceinte, 2 Piège à air liquide
- 3 Baffle à effet Peltier,
- 4 et 5 Pompes à diffusion d'huile
- 6 Pompe à palettes,, 7 Echantillon
- 8 Boite cylindrique, 9 Spectromètre de masse
- 10 Multiplicatrice d'électrons, 11 Pyromètre
- 12 Volume de stockage du gaz réactif
- 13 Jauge de Pirani,
- 14 Vanne d'introduction réglable

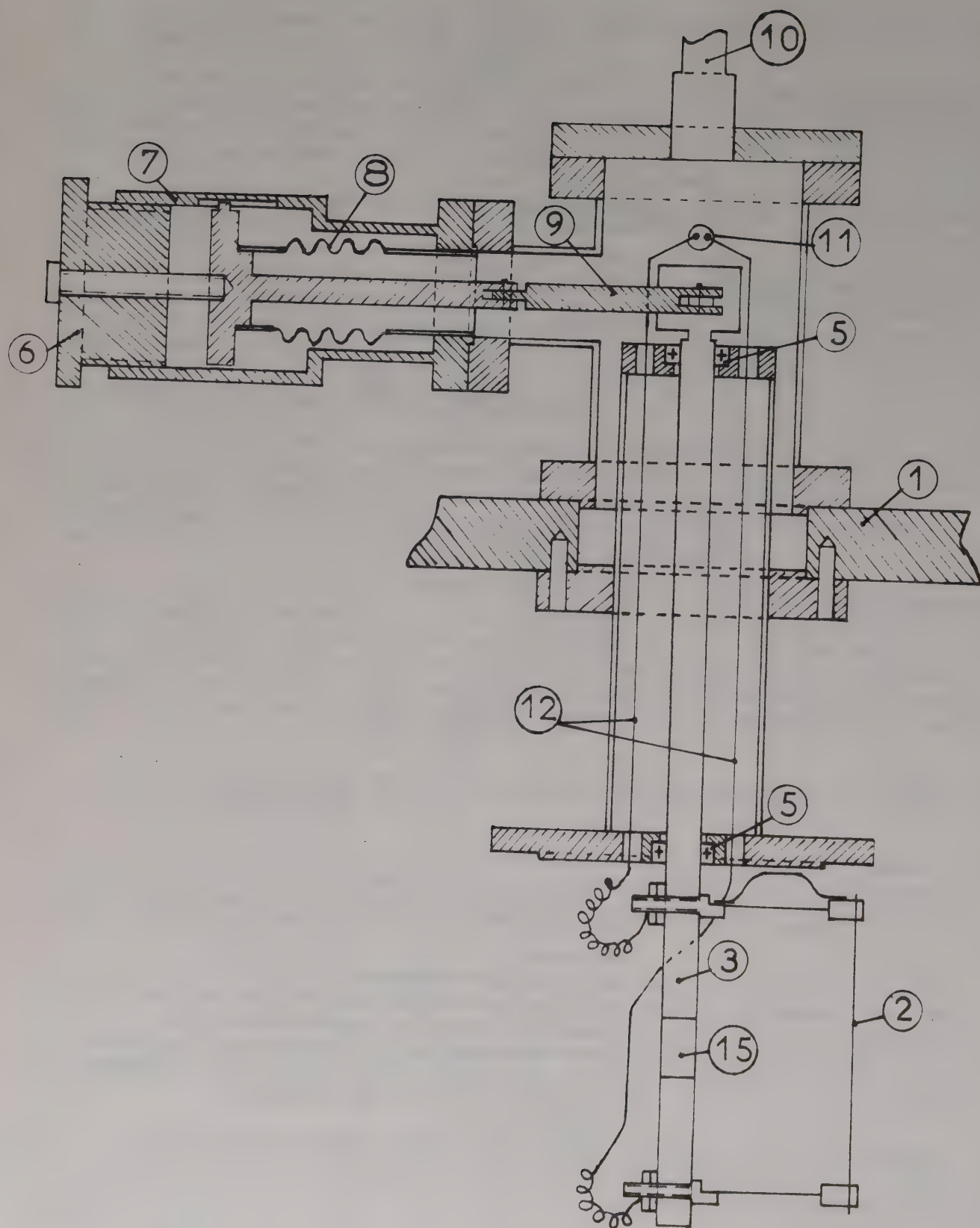
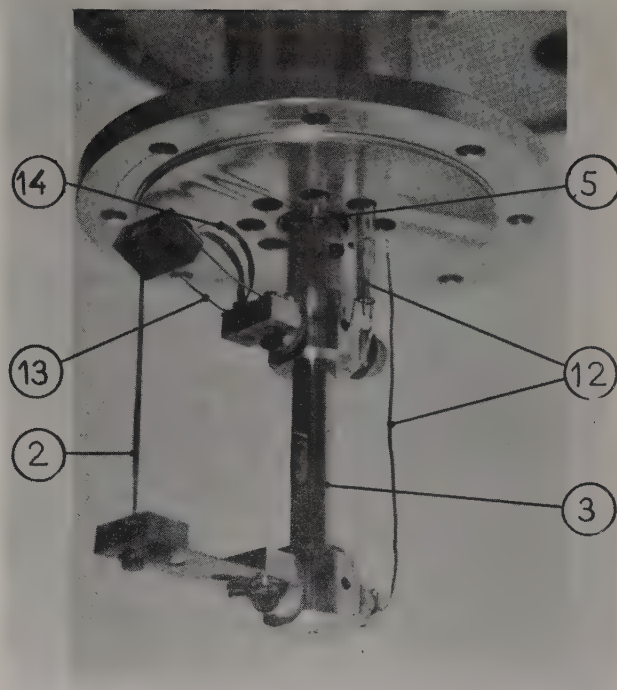
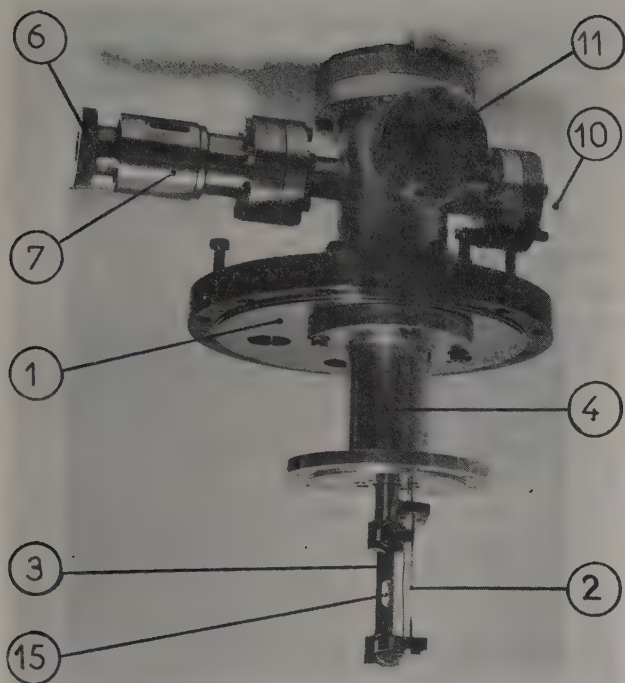


Figure III-4 - Porte échantillon de l'installation D



1 - Ensemble du dispositif

2 - Système porte-échantillon

Nomenclature commune à la figure III,4 et à la planche III-a

1 - Bride supportant le dispositif, 2 - Echantillon, 3 - Axe, 4 - Enveloppe de l'axe, 5 - Roulements à billes, 6 - Molette de commande du soufflet, 7 - Enveloppe du soufflet, 8 - Soufflet, 9 - Bielles commandant la rotation de l'axe, 10 - Introduction des gaz réactifs, 11 - Arrivées de courant, 12 - Amenées isolées, 13 - Élément ressort, 14 - Lames d'or assurant le passage du courant en parallèle à l'élément ressort, 15 - Trou de pyrométrage.

III-131 - Schéma d'ensemble

Ce schéma est représenté figure III-3. Le groupe de pompage est constitué par deux pompes à diffusion d'huile (4) et (5) (EDWARDS EO6 (1300 l/s) et EDWARDS EO2 (150 l/s)) et une pompe à palettes (6) (ALCATEL 2025) en série. Entre l'enceinte (1) et les pompes, on a installé un piège à air liquide (2) ("SPEEDIVAC" EDWARDS) et un baffle à effet Peltier (3) destiné à retenir les vapeurs d'huile ("SPEEDIVAC" EDWARDS DCB6). La vitesse de pompage au niveau de l'enceinte est d'environ 250 l/s .

A l'intérieur de l'enceinte, l'échantillon (7) (70 mm x 2 mm x 0,03 mm) est enfermé dans une boîte cylindrique (8) où sont pratiquées deux ouvertures : l'une vers le spectromètre de masse (9), l'autre vers le pyromètre (11). Le gaz réactif retenu dans le volume (12) est introduit par la vanne (14) (GRANVILLE-PHILLIPS 202C) dans la boîte (8) où il circule en régime dynamique de Knudsen. La vitesse de pompage à travers les ouvertures de la boîte est de quelques litres/seconde : ce qui permet, compte tenu de l'aire de l'échantillon d'avoir un nombre de chocs [5] suffisant pour que les rendements de décomposition par choc (probabilités pour que la réaction ait lieu au cours d'un choc unique sur l'échantillon) soient calculables d'après les variations des pressions partielles, déterminées à l'aide du spectromètre de masse (VEECO GA5).

III-132 - Déplacement du ruban

Pour un ion de masse donnée, détecté au spectromètre de masse, nous devons faire la part des produits provenant directement du ruban, en isolant la partie du signal due à l'atmosphère de réaction. Deux méthodes sont possibles : l'interruption du flux par une plaque mobile ou le déplacement du ruban [6]. Nous avons choisi le deuxième système : en fonctionnement il n'entraîne qu'une faible variation de géométrie et il permet de plus le réglage de la position de l'échantillon.

L'ensemble du dispositif (figure III-4 et planche III-9 : la nomenclature utilisée dans la description qui suit est commune) est solidaire d'une bride (1) amovible fixée sur une ouverture pratiquée dans la partie plane horizontale, de l'enceinte à vide. En dessous de cette bride, s'adapte un cylindre métallique (4) à l'intérieur duquel on sertit un axe vertical (3) dans les logements de deux roulements à billes (5) maintenus par des plaques à trous. L'axe se prolonge de part et d'autre des roulements : il reçoit, au-dessous l'échantillon et au-dessus le système qui provoque sa rotation.

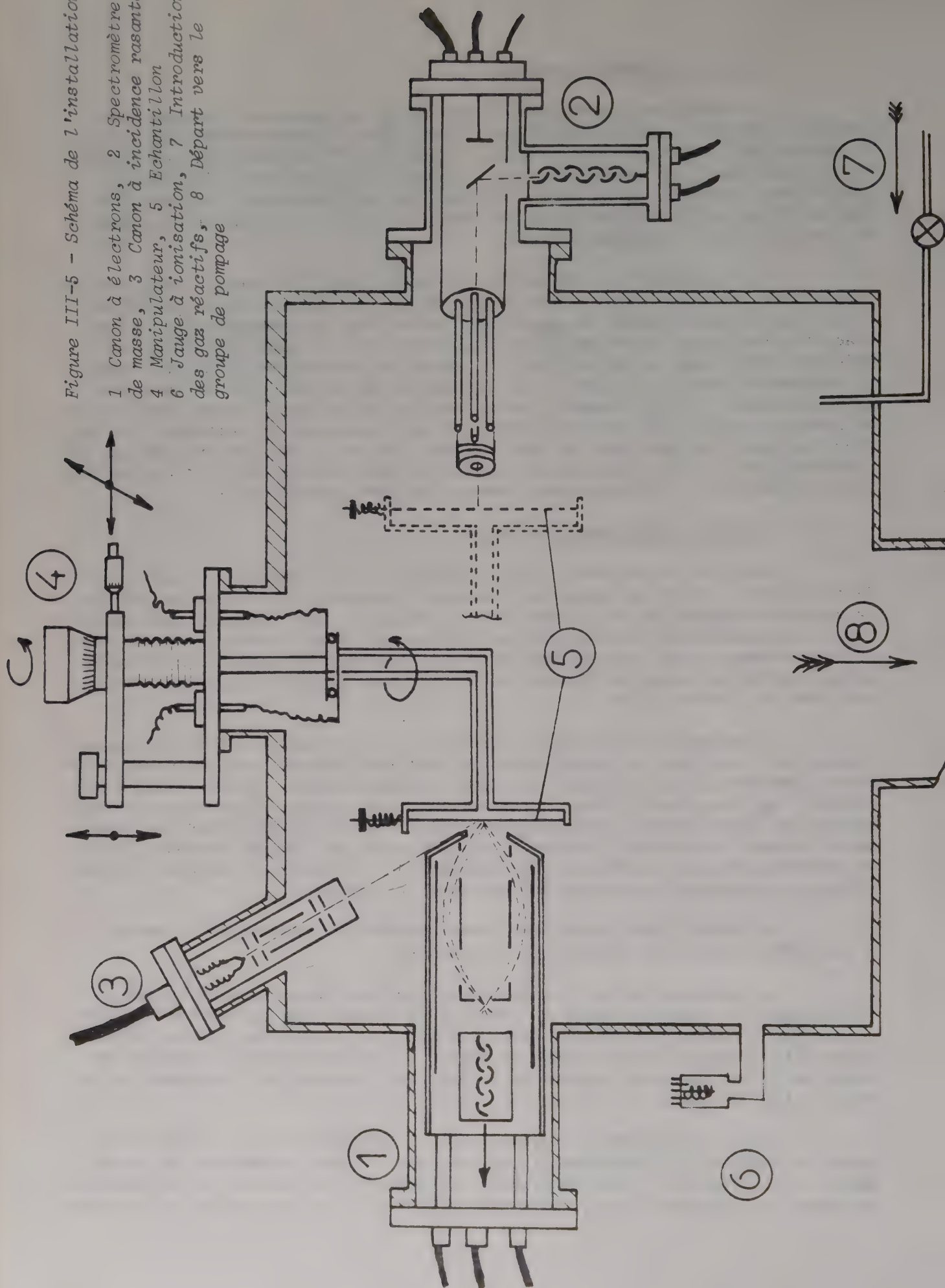
Le ruban (2) est tendu entre deux amenées superposées et fixées à l'axe (3) dont elles sont isolées électriquement.

La compression ou l'extension du soufflet métallique (8) (adapté à l'enveloppe de l'axe) entraîne la rotation de l'axe grâce au système de biellettes (9) : l'échantillon décrit alors une surface cylindrique et peut être placé hors de vue du spectromètre de masse. En fonctionnement la surface du ruban est à quelques centimètres de la chambre d'ionisation (la géométrie du modèle utilisé impose la distance).

Pour des raisons d'accessibilité, l'introduction de gaz (10) et les prises de courant (11) traversant l'enceinte sont placées au-dessus des roulements : les plaques à trous maintenant ces derniers permettent le passage vers le ruban des gaz réactifs et des amenées (12) (des fils d'or souples qui rendent

Figure III-5 - Schéma de l'installation C

- 1 Canon à électrons, 2 Spectromètre de masse, 3 Canon à incidence rasante, 4 Manipulateur, 5 Echantillon
- 6 Jauge à ionisation, 7 Introduction des gaz réactifs, 8 Départ vers le groupe de pompage



possible la rotation du système ; ils sont de plus bons conducteurs et évitent les réactions secondaires).

III-133 - Tension de ruban à haute température

Lors des mesures (rendement de décomposition par choc, résistance électrique), l'importance relative de la zone de gradient de température est une source d'erreur (paragraphe IV-12) ; nous avons choisi un ruban suffisamment long (70 mm) pour n'entraîner que des erreurs maximales de 5 %. Mais l'expansion thermique du niobium est de plus de 2 % à 2400 K [7], ce qui conduit à une déformation notable (flèche de plusieurs millimètres).

Aussi, maintenons-nous l'échantillon sous tension grâce à une plaque d'acier mince (13) (planche III-2) évidée en son centre, présentant une faible constante de rappel : à haute température (2400 K) la résistance du niobium à la traction est peu importante. Mais l'intensité nécessaire au maintien en température est forte : nous avons dû doubler le ressort par deux lames d'or (14) formant lyre (des lames droites rendaient le système ressort inopérant ou infidèle). Par observation directe de ce dispositif dans une cloche à vide en verre, nous avons constaté qu'il fonctionnait correctement. Par ailleurs, après démontage on n'observe pas d'élongation sensible. (Dans le cas contraire - même si le ruban ne se rompait pas - les mesures de résistance électriques seraient perturbées voire erronées).

III-14 - SPECTROSCOPIE AUGER (D)

Le groupe à vide utilisé (figure III-5) est semblable à celui de l'appareil C. La pression résiduelle est, après étuvage à 250° C, inférieure à 10^{-9} torr. Sont disposés en série, à partir de l'enceinte : un piège cryogénique VMDI, un baffle à fréon VMDI, deux pompes à diffusion (LEYBOLD-HERAEUS de type LEYBOLDIFF 1000 (1000 l/s) et EDWARDS EO2 (150 l/s)) et une pompe ALCATEL 12 m³/h. Une vanne ultra-vide VMDI sépare cet ensemble du réacteur.

Dans ce dernier sont installés un spectromètre de masse quadrupôle RIBER QMM17 (modifié par le constructeur pour couvrir la gamme de masse 1-550) et un spectroscope Auger à miroir cylindrique de type VARIAN. Un manipulateur VARIAN (5 degrés de liberté) permet entre autre de passer de l'analyseur Auger au spectromètre de masse par une rotation de 180° de l'échantillon ; le porte-échantillon du manipulateur a été modifié pour recevoir des rubans métalliques maintenu sous tension (cette dernière question a été traitée en détail à propos de l'appareil C). Mais, les extrémités du ruban sont reliées aux amenées par des contacts frottants : la conductivité de ceux-ci étant fluctuante, nous n'avons pas pu suivre les variations de la résistance électrique de l'échantillon.

III-15 - MESURE DES TEMPERATURES

On repère les températures de l'échantillon par pyrométrie à disparition de filament au-delà de 1300 K et par pyrométrie infra-rouge en deçà.

On calcule les températures vraies à partir des températures de brillance [8], le pyromètre à disparition de filament étant contrôlé à l'aide d'une lampe étalon. D'après COST [9], le pouvoir émissif monochromatique ($\lambda = 0,665 \mu$) du niobium est $\epsilon_\lambda = 0,35$ (il ne varie pratiquement pas en fonction de la température). Ceux des oxydes de niobium ne figurent pas, à notre

connaissance dans la littérature. Cependant, d'après SAMSONOV [10], NbO et NbO₂ sont respectivement gris et noir, ce qui correspond aux valeurs $\epsilon_\lambda = 0,5$ et $\epsilon_\lambda = 1$ (Nous aurons une confirmation expérimentale de ces évaluations dans l'annexe II).

On étalonne le pyromètre infra-rouge à l'aide du pyromètre à disparition de filament.

Nous estimons l'erreur sur les températures respectivement à 20 K au-dessus de 1300 K et 40 K en-dessous, pour le niobium dont nous connaissons le pouvoir émissif monochromatique. Dans les cas où ce dernier est inconnu, nous avons chiffré à 50 K l'incertitude sur son évaluation (NbO, NbO₂). Notons cependant que cette erreur est systématique et n'entraîne donc pas de dispersion des résultats.

III-16 - MESURE DES RESISTANCES

A froid, les résistances sont mesurées à l'aide d'un pont de Wheatstone, avec une bonne précision : 0,2 % pour les rubans de 180 mm x 1 mm x 0,03 mm - d'une résistance minimale de 0,85 Ω - à 1 % pour les rubans de 70 mm x 2 mm x 0,03 mm - d'une résistance minimale de 0,17 Ω (Les rubans de 28 mm de long, utilisés dans la platine haut-vide, n'ont pas été utilisés pour des mesures quantitatives, compte tenu de l'importance du gradient de température dont ils sont le siège (cf paragraphes IV-1 et V-12). Ils ne sont donc pas pris en compte ici). Les amenées de courant servant de prises de potentiels, on déduit leur résistance (environ 0,05 Ω) de la valeur totale trouvée.

A chaud, les résistances sont calculées par la loi d'Ohm (avec une incertitude de 2 %).

III-2 - PRODUITS UTILISES

III-21 - GAZ : VAPEUR D'EAU, OXYGENE

Nous utilisons de l'eau bidistillée. Cette espèce voit l'atmosphère au moment de son introduction dans le volume de rétention : il est nécessaire de lui faire subir plusieurs distillations dans la rampe haute pression de l'appareil avant de l'utiliser.

L'oxygène, préparé par AIR LIQUIDE, a une pureté de 99,995 %, les impuretés principales étant l'azote, le néon et l'argon.

Compte tenu des pressions d'utilisation ($> 3.10^{-7}$ torr) et des vides résiduels ($< 3.10^{-9}$ torr), la pureté de ces gaz n'est plus, en cours d'expérience, que de 99 %.

III-22 - RUBANS DE NIOBIUM

Les échantillons sont extraits de rubans de niobium de section 1 mm x 0,03 mm et 2 mm x 0,03 mm, préparés par HERAEUS, réputés à 99,83 % et contenant comme impuretés principales (en ppm) : O : 600 ; Ta : 500 ; C : 250 ; N : 100 ; Ni : 100 ; Fe : 64 ; W < 30 ; Mo : 20.

Les échantillons bruts sont dégraissés par trois lavages successifs

à l'eau distillée bouillante additionnée d'un peu de teepol, abondamment rincés à l'eau distillée et à l'alcool, puis montés dans les appareils où, dans le but d'évacuer certaines impuretés et d'obtenir une texture stable, ils subissent un traitement thermique préalable, sous le vide résiduel.

Nous allons voir qu'ils évoluent alors de façon très spectaculaire, en particulier en ce qui concerne la réactivité et la texture.

III-3 - TRAITEMENT PREALABLE DES ECHANTILLONS

Nous aborderons en premier les observations faites par spectroscopie Auger : c'est elles qui permettent le contrôle le plus fin des opérations de purification, et nous poursuivrons par l'évolution de la résistivité électrique d'une part et de la texture d'autre part.

III-31 - EVOLUTION DU SPECTRE AUGER

Avant traitement, les impuretés superficielles observables sont le carbone et l'oxygène (figure III-6). En bon accord avec les observations de DOOLEY et HAAS [11], nous avons constaté que le carbone est évacué par un traitement thermique modéré (2000 K environ) pendant quelques heures sous une pression d'oxygène de l'ordre de 10^{-7} torr.

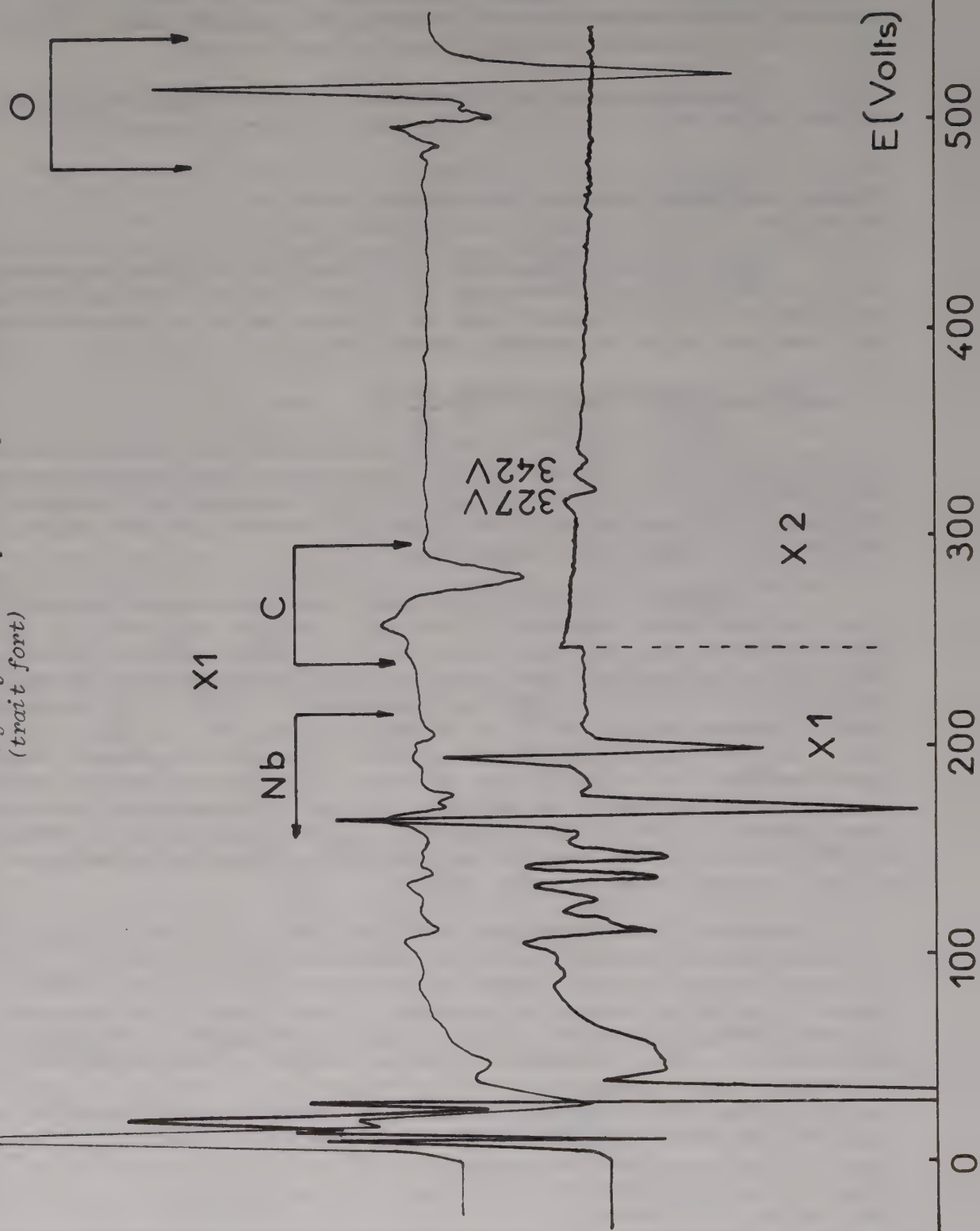
L'oxygène se désorbe sous forme d'oxydes par chauffage sous ultra-vide. Une contrainte technique (l'intensité maximum supportée par les contacts frottants dont est doté le manipulateur) nous a empêchés de dépasser 2200 K, le vide résiduel étant alors de $5 \cdot 10^{-9}$ torr. Bien que les meilleures conditions de traitement rapportées paragraphe II-231 [11,12], et en particulier la température de 2400 K, ne soient pas atteintes, ce dégazage est suffisant : une fois qu'il est effectué pendant un temps suffisamment long (une heure environ), on ne décèle plus de traces d'oxygène en surface, quelque soit la température à laquelle on se porte. Le spectre obtenu pour le niobium est, dans l'ensemble, tout à fait comparable à celui que proposent FARRELL, ISAACS et STRONGIN [13] (Nous trouvons cependant deux signaux supplémentaires à 327 et 342 V respectivement (figure III-6)).

Mais à 300 K, l'échantillon n'est propre que dans l'instant qui suit la trempe depuis la température de traitement jusqu'à l'ambiante : la surface se couvre ensuite progressivement de carbone et d'oxygène, au contact de la vapeur d'eau et du monoxyde de carbone qui constituent principalement l'atmosphère résiduelle, et non, pensons-nous, par ségrégation d'impuretés encore dissoutes. En effet, ce dernier phénomène (décrit au paragraphe VI-12) est instantané, contrairement à ce qui est observé ici. De plus, si l'on note que, sur le niobium, les rendements de décomposition par choc du monoxyde de carbone [14] et de la vapeur d'eau (cf paragraphe VI-11) sont de l'ordre de 0,1, on calcule qu'une pression de quelques 10^{-9} torr doit conduire à la formation d'un centième de monocouche en quelques dizaines de secondes : c'est précisément ce que l'on observe.

Autrement dit, les conditions de dégazage sont assez sévères pour "nettoyer" l'échantillon. Mais, compte tenu de la pression résiduelle nous devons effectuer un dégazage avant chaque manipulation.

$E \frac{dN(E)}{dE}$

Figure III-6 - Spectres Auger de l'échantillon avant
dégazage (trait fin) et après dégazage
(trait fort)



III-32 - EVOLUTION DE LA RESISTIVITE

La résistivité du ruban brut est comprise entre 17 et 17,5 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ à 300 K. Après traitement dans l'appareil A, à 2350 K sous $5\cdot 10^{-8}$ torr, pendant une heure, elle est de 14,65 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ à 300 K ; compte tenu de sa précision, ce résultat n'est pas significativement différent de la valeur de 14,580 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ établie récemment par ABRAHAM et DEVIOT [15], à la même température, avec du niobium de très haute pureté.

Cette bonne concordance, qui montre que la plupart des impuretés ont été évacuées, nous autorise à utiliser les mesures de résistance électrique comme paramètre lors de l'étude de la composition de nos échantillons (cf paragraphe V-21).

III-33 - EVOLUTION DE LA TEXTURE

Le ruban brut présente une texture classique de laminage, que selon COULOMB [16], on peut schématiser à l'aide d'orientations idéales : $\{001\} \langle 110 \rangle$, $\{\bar{1}12\} \langle 110 \rangle$, $\{1\bar{1}1\} \langle 110 \rangle$ et $\{111\} \langle 211 \rangle$.

Au cours du traitement thermique, entre 1900 et 2300 K suivant les échantillons et les pressions résiduelles, on obtient par recristallisation secondaire une texture vicinale de $\{110\}$ (à 10° près au plus, mais à 2° près environ pour la plupart) et l'on assiste à la croissance exagérée de quelques grains qui, occupant toute la section du ruban, s'étendent sur plusieurs centimètres.

Le phénomène et les autres stades de la recristallisation sont décrits et analysés dans l'annexe I dont on retiendra la conclusion principale : l'orientation $\{110\}$ obtenue est stable puisqu'elle correspond à l'énergie superficielle minimale [17].

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. WACH et P. LE GOFF
Revue des Htes Temp. et Réfract. 3 (1966) 165
- 2 J. WACH, J.M. MICHEL et M. CASTRO
Extrait du Colloque International CNRS n° 205,
Odeillo 1971, 293
- 3 G. PIQUARD
Diplôme d'Ingénieur CNAM, Paris, 1971
- 4 J. DE LA FOSSE et G. MONGODIN
Le Vide 92 (1961)
- 5 P. LE GOFF
J. Chim. Phys. 51 (1954) 312
- 6 L. H. ROVNER, A. DROWART, F. DEGREVE et J. DROWART
Final Report AF 61 (052)-700 (1968)
- 7 N.E. PROMISEL
The science and technology of TUNGSTEN, TANTALUM, MOLYBDENUM,
NIOBIUM and their alloys. Pergamon Press (Oxford) (1964) p. 157
- 8 G. RIBAUD
Mesure des températures. Armand Colin (Paris) (1958) p. 124-132
- 9 R. COST
Trans. AIME 224 (1962) 634
- 10 G.V. SAMSONOV
The oxide handbook IFI-PLENUM (New York) 1973
- 11 G.J. DOOLEY III et T.W. HAAS
J. of Vacuum Sc. Techn. 7 (1970) 90
- 12 T.W. HAAS
Surface Science 5 (1966) 345
- 13 H.H. FARRELL, H.S. ISAACS et M. STRONGIN
Surface Science 38 (1973) 31
- 14 R. OMAN et J.A. DILLON Jr.
Surface Science 2 (1964) 227
- 15 J.M. ABRAHAM et B. DEVIOT
J. Less Common Metals 29 (1972) 311
- 16 P. COULOMB
Les textures dans les métaux de réseau cubique. Dunod (Paris) 1972
- 17 J. BENARD
L'oxydation des métaux (Tome I). Gauthier-Villars (Paris) 1962
p. 61-73

CHAPITRE IV

GRANDEURS MESUREES ET ANALYSES

Ce chapitre a pour but de répertorier les paramètres expérimentaux mesurés et de mettre en évidence les grandeurs physiques auxquelles ils conduisent.

La phase gazeuse est le siège de tous les transferts de matière : ainsi que nous le verrons, l'étude des paramètres qui la caractérisent donne accès au bilan global de matière, mais pas à la répartition de cette dernière. D'autres méthodes d'analyse sont utilisées pour identifier les phases formées et observer la surface du solide (c'est à dire, en fait, l'interface réactionnelle).

Relativement à notre système de mesure, deux phénomènes perturbateurs sont à envisager : le gradient de température dont les extrémités du ruban sont le siège et le gradient transversal de concentration (suivant l'épaisseur du ruban) qui peut apparaître lors de l'incorporation de l'oxygène. Nous allons envisager ces questions en premier, puisque tout calcul relatif aux évolutions du ruban doit les prendre en considération.

IV-1 - GRADIENTS DE TEMPERATURE ET DE CONCENTRATION

PAULMIER [1] a étudié l'expression du gradient longitudinal, pour un échantillon dont les aménages sont à la température ambiante (ce que nous supposons ici). Le calcul fait pour les rubans de niobium pur utilisés ici (cf Annexe III), conduit aux profils de température représentés sur la figure IV-1. Le gradient de concentration résultant de ce phénomène sera déterminé expérimentalement au paragraphe V-1.

Le gradient transversal de concentration peut être considéré comme négligeable lorsque la chimisorption s'effectue en régime réactionnel et non diffusionnel [2], c'est à dire lorsque les processus de répartition sont rapides devant les processus d'apport de matière à partir de la phase gazeuse.

IV-2 - LA PHASE GAZEUSE DANS LA REACTION GAZ-SOLIDE

IV-21 - RENDEMENTS DE DECOMPOSITION PAR CHOC

Le rendement global B du réacteur est le rapport de la quantité de gaz consommée à la quantité totale introduite. Il se déduit des mesures de pression partielle du gaz considéré, en l'absence ou en présence de réaction (respectivement P_0 et P) :

$$B = \frac{S \cdot P_0 - SP_0}{SP_0} = \frac{P_0 - P}{P_0} \quad (IV-1)$$

S étant la vitesse de pompage qui, en régime moléculaire dit de Knudsen, est indépendante de la pression.

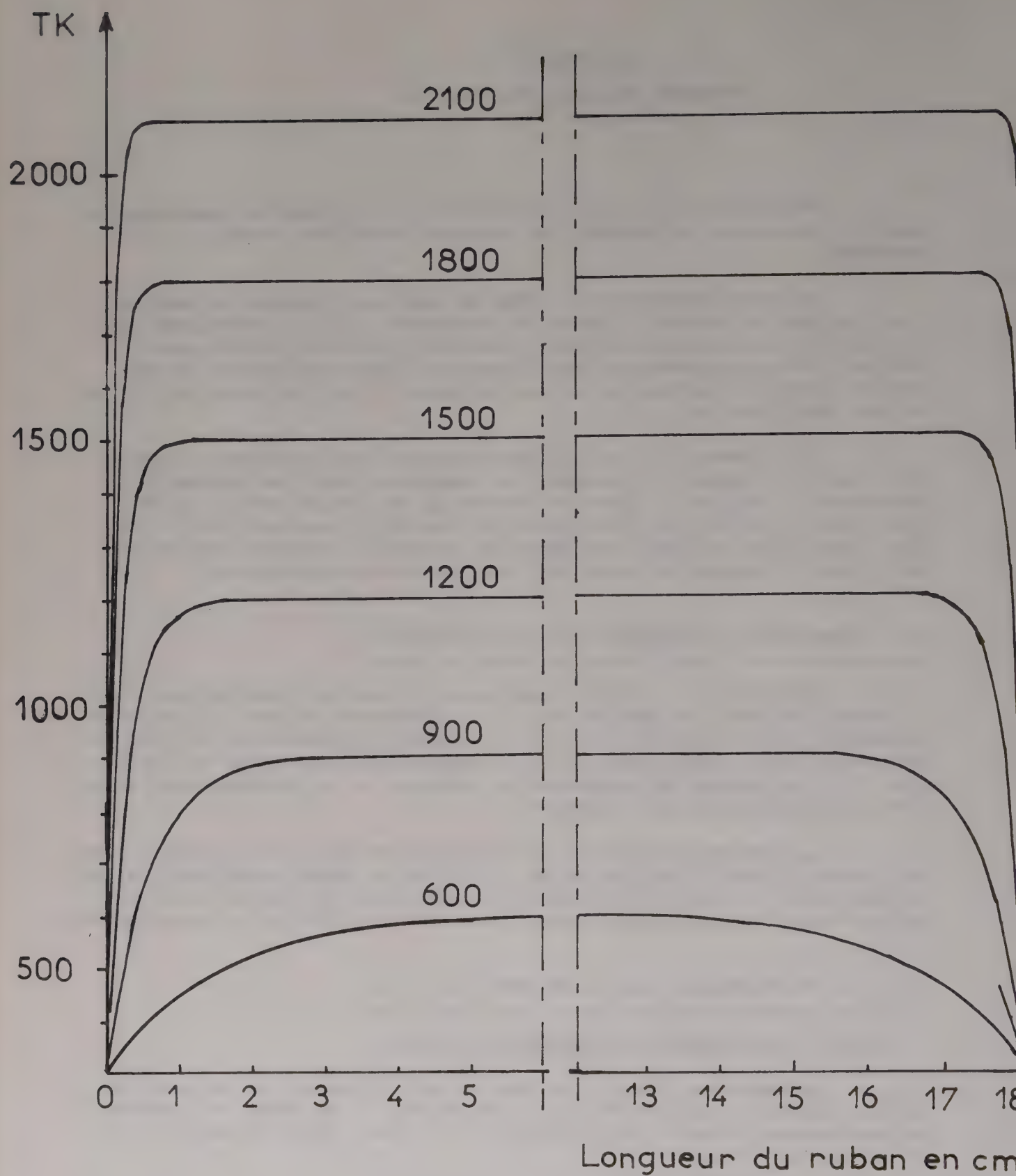


Figure IV-1 - Profils de température dans le sens long des rubans, pour différentes températures de la zone centrale isotherme

En régime de Knudsen, le libre parcours moyen des molécules est bien supérieur aux dimensions de l'enceinte et les réactions en phase gazeuse (homogènes) sont négligeables : donc à partir de la grandeur B, on peut déterminer le rendement élémentaire de décomposition par choc, c'est à dire la probabilité pour qu'une molécule réagisse au cours d'un choc sur la surface de l'échantillon. Le nombre moyen de chocs v_m d'une molécule sur l'échantillon est donnée par l'aire de ce dernier rapportée à la section efficace de pompage [3]. LE GOFF [4] et PENTENERO [5] ont montré que pour des réacteurs dits courts, à entrée et sortie indépendantes, b était donné en régime de Knudsen par la relation approchée suivante :

$$b = \frac{1}{v_m} \cdot \frac{B}{1-B}$$

que l'on peut exprimer en fonction de la pression, en utilisant la relation IV-1 :

$$b = \frac{1}{v_m} \cdot \frac{P_o - P}{P} \quad (IV-2)$$

la grandeur b est adimensionnelle. A ce titre, elle est très commode pour caractériser et comparer les réactivités. La relation IV-2 n'est strictement valable que pour une géométrie sphérique du réacteur, c'est à dire lorsque la pression est isotrope. Nous avons admis sa validité pour notre réacteur cylindrique "court".

IV-22 - VITESSES DE REACTION

Soit un gaz de masse moléculaire m, à la température T de la paroi du réacteur (dans tous les appareils que nous utilisons ici, pour un choc sur le ruban, la molécule en connaît plusieurs milliers sur les parois de l'enceinte), sous une pression partielle P et dont le rendement de décomposition par choc b. D'après la théorie cinétique des gaz [6], le nombre total de chocs moléculaires v_t par unité de surface et par unité de temps (densité de choc) est, pour cette espèce gazeuse :

$$v_t = \frac{P}{\sqrt{2\pi \cdot m \cdot k \cdot T}} \quad (k = \text{constante de Boltzmann})$$

La vitesse de réaction Z - soit le nombre de molécules ayant réagi par unités de surface et de temps - s'en déduit immédiatement :

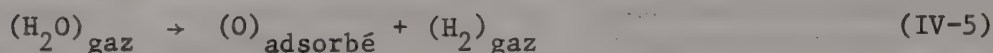
$$Z = \frac{b \cdot P}{\sqrt{2\pi \cdot m \cdot k \cdot T}} \quad (IV-3)$$

Les flux d'évaporation se déduisent aussi de cette expression, à partir des pressions partielles des espèces désorbées. (Pour les métaux on prend généralement un coefficient de condensation égal à l'unité : on peut ainsi déduire les pressions partielles des flux d'évaporation, et inversement (cf paragraphe IV-332)).

IV-3 - BILANS DE MATIERE

La théorie des vitesses de réaction permet de calculer, à chaque instant, les flux entrant et sortant, ainsi que les quantités éventuellement fixées par l'échantillon. L'établissement d'un tel bilan de matière

requiert bien entendu une connaissance précise du mode de transformation des espèces gazeuses employées. Ainsi, les réactions de l'oxygène et de la vapeur d'eau sur le niobium et ses composés oxygénés peuvent s'écrire :



Cette théorie s'applique dans le cas des mesures faites par spectrométrie de masse. Ce dernier est étalonné à l'aide d'une jauge de Mac Leod (phase gazeuse [9]) et de mesures de résistivité électrique (phase solide).

IV-31 - JAUGE DE MAC LEOD

La jauge de Mac Leod permet de connaître avec précision (à 1 % près) la quantité de gaz présente dans le volume étalonné qui lui est adjoint.

Cette méthode s'applique particulièrement bien à la chimisorption de la vapeur d'eau [7] (réaction IV-5). La partie n'ayant pas réagi est retenue, au delà de l'enceinte, par le piège à air liquide : la teneur en oxygène de l'échantillon peut être déduite de la quantité d'hydrogène refoulée.

IV-32 - RESISTANCE ELECTRIQUE

Les mesures de résistance électrique permettent une évaluation précise des quantités incorporées, quand la résistivité est une fonction donnée de la concentration. Le seul cas étudié au cours de ce travail est celui de la solution-solide niobium-oxygène, Nb-(O), qui obéit à la loi de Matthiessen (paragraphe V-21). Les coefficients de cette loi étant déterminés, par exemple, à l'aide de la jauge de Mac Leod, on pourra suivre la teneur de la solution solide Nb-(O) à l'aide de la résistance électrique de l'échantillon et de mesurer ainsi des vitesses d'absorption ou de désorption.

IV-33 - SPECTROMETRE DE MASSE

Les méthodes que nous venons d'étudier sont insuffisantes : lorsque la réaction ne peut pas être caractérisée par le flux total sortant du réacteur ou lorsque la résistivité n'est pas une fonction donnée de la teneur. De plus, elle ne conduisent qu'à un bilan global (pas à pas) et ne mettent pas en évidence les évolutions multiples.

C'est montrer tout l'intérêt du spectromètre de masse, qui permet l'identification de tous les gaz présents dans l'enceinte à vide et donne des mesures continues de leurs pressions partielles. Par contre, son étalonnage est délicat : les méthodes précédemment exposées permettent justement de le mener à bien, comme nous allons l'illustrer par un exemple relatif à l'évaporation des oxydes à partir de la solution solide Nb-(O).

IV-331 - Etalonnage des flux d'oxydes provenant de Nb-(O) (T>1700K)

Nous utilisons pour cela l'installation décrite au paragraphe IV-13 : l'échantillon est en vision directe de la chambre d'ionisation d'un

spectromètre de masse, le montage permettant la mesure de la résistance électrique du ruban.

A un signal I reçu à la sortie de la multiplicatrice d'électrons correspond un flux Z de molécules. I est proportionnel à Z et inversement proportionnel à la vitesse moyenne $\bar{v}$ des particules qui est ici uniquement due à l'agitation thermique ;

$$\bar{v} = \sqrt{8 kt / \pi m}$$

(T : température absolue ; k : constante de Boltzmann ; m : masse moléculaire). K étant un paramètre dépendant de l'appareil et du composé étudié : $Z = \lambda \cdot I \cdot T^{1/2}$. Nous n'avons observé dans le flux de désorption que le monoxyde NbO et le dioxyde NbO_2 . Nous allons donc déterminer les constantes λ_{NbO} et λ_{NbO_2} .

Le niobium dissout l'oxygène en quantités appréciables, à haute température (3At % à 1700 K ; 7At % à 2000 K) (paragraphe V-22). Procédons à une désorption isotherme à partir d'un échantillon contenant de l'oxygène dissous. Soit le nombre N d'atomes d'oxygène désorbés dans l'intervalle de temps $\Delta t = t_f - t_i$, par unité de surface, à la température T (avec Z en molécules/unité de surface et de temps) :

$$N = \int_{t_i}^{t_f} (Z_{NbO} + 2Z_{NbO_2}) dt = T^{1/2} \left[\lambda_{NbO} \int_{t_i}^{t_f} I_{NbO} dt + 2\lambda_{NbO_2} \int_{t_i}^{t_f} I_{NbO_2} dt \right] \quad (IV-6)$$

La solution $Nb-(O)$ obéit à la loi de Matthiessen (paragraphe V-21). A la température de mesure (300K) le rapport atomique $\omega(O/Nb)$ est lié à la résistivité électrique $\rho(\omega)$ par la relation : $\rho(\omega) = \rho_o (1 + \omega \cdot K_\omega)$ (K_ω : coefficient connu ; ρ_o : résistivité du métal pur). D'où la variation de $\omega(\Delta\omega)$ lorsque les résistivités initiale et finale sont ρ_i et ρ_f (résistances : R_i et R_f) :

$$\Delta\omega = \frac{(\rho_i - \rho_f)}{\rho_o K_\omega} = \frac{(R_i - R_f)}{R_o K_\omega} \quad (IV-7)$$

On peut alors déterminer N :

$$N = \frac{N \cdot e \cdot m_v \cdot \Delta\omega}{M} \quad (IV-8)$$

(N : nombre d'Avogadro ; e : épaisseur du ruban ; m_v : masse volumique du niobium ; M : masse atomique). En rapprochant cette expression de (IV-6) et IV-7, on aboutit à l'équation (IV-9) où λ_{NbO} et λ_{NbO_2} sont les inconnues :

$$\frac{N \cdot e \cdot m_v (R_i - R_f)}{M R_o K_\omega} = T^{1/2} \left[\lambda_{NbO} \int_{t_i}^{t_f} I_{NbO} dt + 2\lambda_{NbO_2} \int_{t_i}^{t_f} I_{NbO_2} dt \right] \quad (IV-9)$$

On forme une deuxième équation - indépendante de la première - en désorbant à une température T' , un nombre N' d'atomes d'oxygène pendant un intervalle de temps $\Delta t' = t'_f - t'_i$:

$$\frac{N \cdot e \cdot m_v (R'_i - R'_f)}{M R'_o K_\omega} = T'^{1/2} \left[\lambda_{NbO} \int_{t'_i}^{t'_f} I'_{NbO} dt' + 2\lambda_{NbO_2} \int_{t'_i}^{t'_f} I'_{NbO_2} dt' \right] \quad (IV-10)$$

L'expérience montre que le rapport I_{NbO}/I_{NbO_2} varie fortement avec la température ; (IV-10) est donc bien indépendante de (IV-9) : d'où les valeurs de λ_{NbO} et λ_{NbO_2} .

La désorption se faisant sous forme d'oxydes, entraîne du métal (dont l'évaporation directe reste négligeable [8,9]). Mais 3At % d'oxygène dissous doublent sensiblement la résistance électrique d'un échantillon initialement pur (paragraphe V-21). Donc la variation de résistance due à la perte de métal est de 1,65 % à 3,3 % de la variation totale (suivant le rapport Z_{NbO_2}/Z_{NbO}), ce qui est faible. Nous avons cependant apporté les corrections appropriées dans le calcul numérique.

Une autre correction a été envisagée : le signal NbO provient et de l'ionisation des molécules NbO et de la fragmentation des molécules NbO₂. Cette dernière a été évaluée dans la zone des basses températures (1700 K - 1900 K) et fortes pressions ($> 10^{-5}$ torr) où $Z_{NbO_2} \gg Z_{NbO}$, en utilisant le rapport $(Z_{NbO})^2/Z_{NbO_2}$ dont la valeur ne dépend que de la température 10^3 . Le pic fragment I_{NbO} a été estimé à 20 % de I_{NbO_2} . La correction a été portée dans le calcul.

IV-332 - Vérification de l'étalonnage

Grâce à la relation $Z = K I T^{1/2}$, nous avons déterminé le flux de vaporisation du métal pur, en unités arbitraires. L'énergie d'activation obtenue - 171 kcal - est en bon accord avec les (172,4 $\pm$ 0,5) kcal de SPEISER, BLACKBURN et JOHNSTON [11] retenues dans les tables de HULTGREN, ORR, ANDERSON et KELLEY [12].

De l'étalonnage absolu relatif aux flux d'oxydes, on a déduit les valeurs absolues de Z_{Nb} , grâce à la relation d'OTVOS-STEVENSON [13] :

$$\frac{Z_{ox}}{Z_M} = \frac{I_{ox}}{I_M} \left[\frac{T_{ox} \cdot M_M}{T_M \cdot M_{ox}} \right]^{1/2} \cdot \frac{(\sigma\gamma)_M}{(\sigma\gamma)_{ox}} \cdot \frac{A_{ox}}{V_{ox} - A_{ox}} \cdot \frac{V_M - A_M}{A_M}$$

Les indices "ox" et "M" concernent respectivement les oxydes et le métal. A est le potentiel d'apparition, V le potentiel d'ionisation, la section efficace d'ionisation et le gain de la multiplicative (on a pris

$$\frac{(\sigma\gamma)_{NbO}}{(\sigma\gamma)_{Nb}} ; \frac{(\sigma\gamma)_{NbO_2}}{(\sigma\gamma)_{Nb}} = 1,4 ; 2, A_{NbO} = 7,2 \text{ V}, A_{NbO_2} = 10,0 \text{ V} [8],$$

$$A_{Nb} = 6,9 \text{ V} [14] ; \text{ par ailleurs } V_{ox} = V_M = 150 \text{ V}.$$

On en déduit les pressions partielles P_{Nb} du niobium. D'après la théorie cinétique des gaz :

$$Z_{Nb} = \frac{P_{Nb}}{\sqrt{2\pi m_{Nb}} kT_{Nb}}$$

Ainsi à 2200 K, on obtient $P_{Nb} = 7,8 \cdot 10^{-7}$ torr par l'un ou l'autre des étalonnages relatifs à Z_{NbO} et Z_{NbO_2} : les tables de HULTGREN et coll. [12] donnent

$$P_{Nb} = 7,5 \cdot 10^{-7} \text{ torr}$$

à cette même température. L'accord est satisfaisant.

Donc le système de coefficients retenus (K_{NbO} et K_{NbO_2}) est cohérent et conduit à des valeurs absolues acceptables.

IV-333 - Généralisation

Cette méthode est bien entendu généralisable et concerne aussi bien les flux d'adsorption que les flux de désorption.

Elle est fondée sur la connaissance de grandeurs aisément mesurables (résistance électrique ou quantité gazeuse refoulée dans le volume adjoint à la jauge de MacLeod) : c'est là un avantage par rapport aux méthodes habituelles qui utilisent les théories des enceintes à vide et des spectromètres de masse dont certains paramètres sont très approximatifs. (Ainsi, dans l'exemple cité, les paramètres σ et γ intervenant dans la relation d'Otvos-Stevenson).

De plus, l'étalonnage étant fait pour une espèce gazeuse donnée, on peut, par comparaison, procéder au calibrage d'autres gaz. Par exemple, de l'étalonnage relatif à la vapeur d'eau, on déduit celui de l'hydrogène (réaction IV-5).

IV-4 - IDENTIFICATIONS DES PHASES FORMEES ET DES SUBSTRATS

Les quantités susceptibles d'être incorporées dans l'échantillon étant connues, il s'agit d'identifier les substrats auxquels correspondent les données cinétiques collectées. Plusieurs questions restent posées : quelles sont les phases formées ? Comment apparaissent-elles ? Comment évoluent-elles ?

La résistance électrique, la radiance énergétique et les observations micrographiques fournissent, en cours de manipulation, des réponses partielles que nous tentons de compléter par des moyens d'analyse supplémentaires faites hors réacteur : rayons X (chambre de Debye-Scherrer et goniomètre de texture), coupes métallographiques, microscope à balayage.

IV-41 - RESISTANCE ELECTRIQUE

Reliée à la teneur des échantillons, et pour un diagramme de phase donné, la résistivité électrique donne des indications sur les phases en présence [7,15-18].

Ces renseignements sont quelquefois quantitatifs. Ainsi, dans le cas de la carburation du tungstène, WACH [7,17] a montré que la croissance des phases s'effectuant par couches à partir de la surface, la teneur globale et la résistivité sont liées par des lois linéaires, c'est à dire qu'à chaque couple de valeurs de ces deux paramètres correspond une composition unique et calculable. Un autre exemple est donné par les solutions solides tantale-oxygène [16,18] et niobium-oxygène (paragraphe V-21) qui obéissent à la loi de Matthiessen.

Par contre, au cours de la carburation ou de l'oxydation de ruban de tantale [16,18] et lors de l'oxydation de ruban de niobium (cf Annexe II) on n'aperçoit qu'il n'en est pas de même : les échantillons ayant connu, par recristallisation, une croissance de grains, les carbures et les oxydes ap-

paraissant et se développant préférentiellement au droit des défauts et des joints de grains, la résistivité n'est plus une fonction donnée de la teneur et ne conduit, relativement aux phases formées, qu'à des informations qualitatives.

IV-42 - METHODES D'ANALYSE SUPPLEMENTAIRES

Des observations micrographiques in situ ont été réalisées grâce à la platine chauffante de l'appareil B. Les grossissements utilisés allaient de x65 à x420.

Nous avons utilisé une chambre Debye-Scherrer pour identifier a posteriori (les échantillons étant retirés des appareils et détruits) les phases formées.

Les textures cristallines de certains rubans ont été déterminées au goniomètre de texture. En particulier, l'analyse en continu des échantillons de très petite taille (présentant une surface de 10 mm x 1 mm) a été possible grâce à une méthode originale mise au point par LHOE et URIOT [19]*.

IV-5 - ETUDE DES RECOUVREMENTS SUPERFICIELS

Les électrons Auger émis par une surface bombardée par des électrons de haute énergie (2 kV) ont une distribution d'énergie caractéristique des éléments de surface. Pratiquement, le spectre donnant la dérivée de la distribution est enregistré, [20] et l'on admet la proportionnalité entre la hauteur pic à pic du signal dérivé et le nombre d'électrons Auger émis par l'élément à analyser.

Le premier souci de l'expérimentateur est d'étalonner les intensités mesurées en les rapportant à une référence connue. On obtient ainsi des résultats normés, voire les quantités adsorbées (fréquemment, dans le cas de l'adsorption de métalloïdes sur un métal, le spectre de ce dernier sert de repère [21-24]).

Dans le cas du niobium, l'étalonnage est plus délicat. En effet, d'une part les signaux dus au métal évoluent avec le degré de recouvrement en oxygène, le spectre dépendant de plus de la température d'adsorption, d'autre part, la dissolution possible est un phénomène perturbateur. BRUNDLE [25] a montré pour divers éléments que la profondeur d'échappement des électrons peut varier de une à trois monocouches dans une gamme d'énergie comprise entre 100 et 500 eV. Le signal correspondant à l'oxygène peut donc ne pas provenir exclusivement des atomes superficiels.

* Je tiens à remercier ici Monsieur F. LHOE pour les études de texture qu'il a exécuté avec beaucoup de précision, et pour l'aide qu'il m'a apportée lors de l'interprétation des figures de pôles.

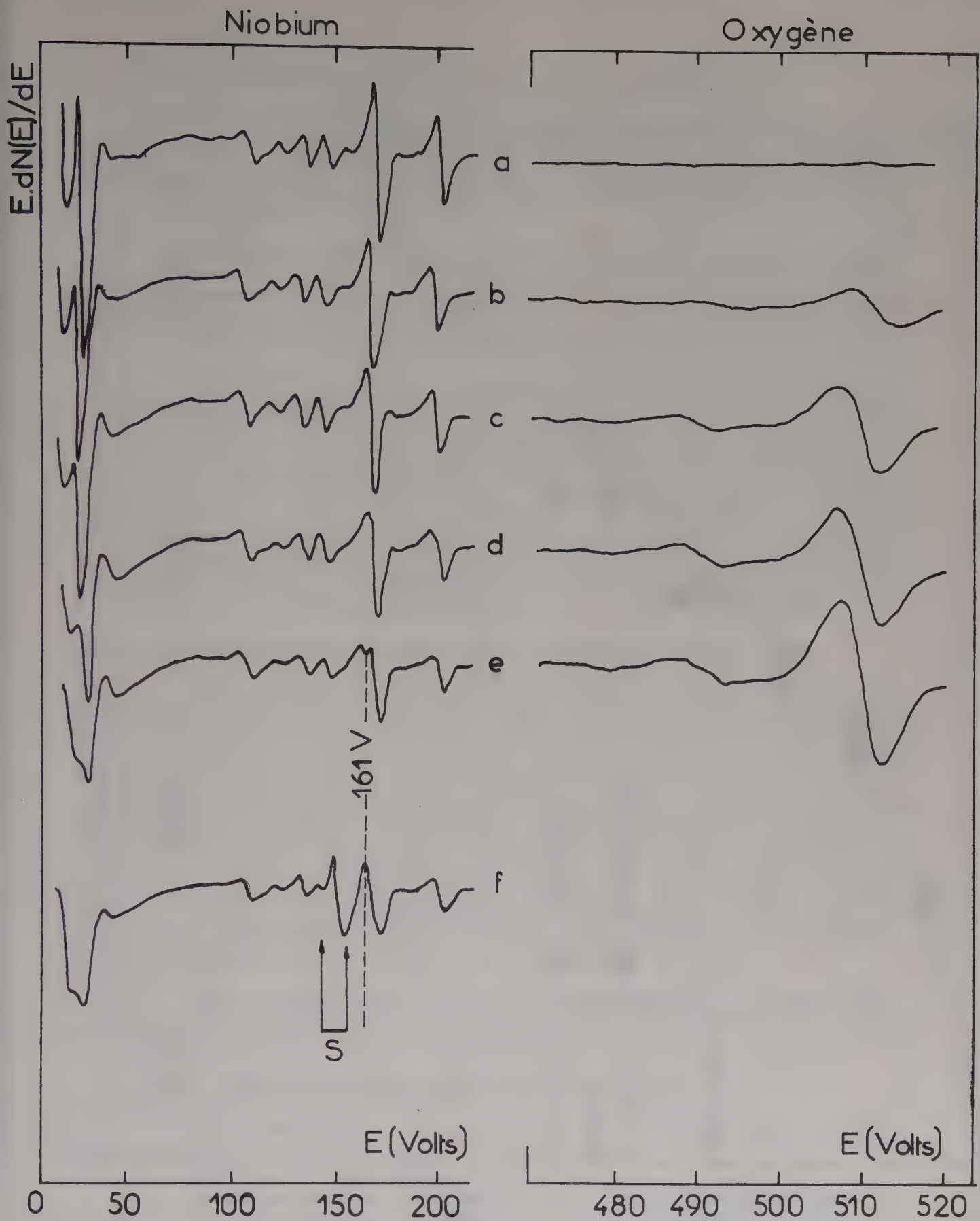


Figure IV-2 - Spectres Auger du niobium et de la solution solide Nb-(O).
 a - après dégazage complet ; b - en cours d'oxydation au-dessus de 1000 K ; c - à la solubilité limite, au-dessus de 1000 K ;
 d - en cours d'oxydation à 700 K ; e - au recouvrement maximum atteint, à 700 K ; f - après introduction d'hydrogène sulfureux

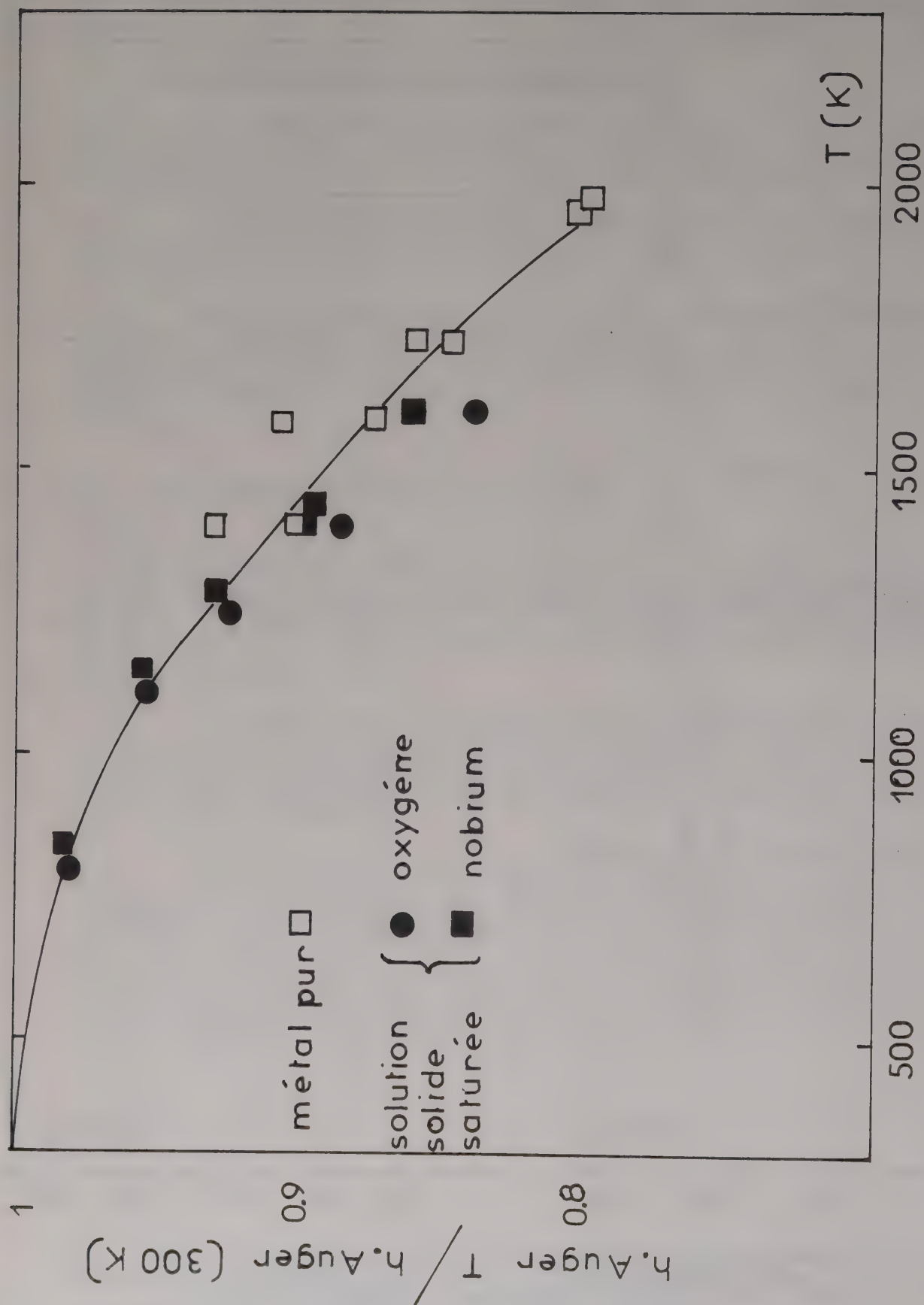


Figure IV-3 - Variations des signaux Auger avec la température (On a porté les hauteurs pic à pic aux diverses températures d'expérience en les rapportant à la hauteur pic à pic à la température ambiante).

IV-51 - LE SPECTRE ET SON EVOLUTION AVEC LE RECOUVREMENT

Nous rapportons figure IV-2 quelques états caractéristiques du spectre, suivant le recouvrement : après dégazage complet (a) ; au-dessus de 1000K, à la solubilité limite (c) ; à 700 K, au voisinage du recouvrement maximum atteint (e) ; (b) et (d) sont intermédiaires entre (a) et (c) et (c) et (e), respectivement.

Le spectre obtenu sur surface propre (figure IV-2 (a)) se compare bien aux résultats qu'ont obtenus FARRELL, ISAACS et STRONGIN [26] mis à part deux signaux recueillis l'un à 326 V, l'autre à 342 V. Aucun des spectres élémentaires représentés par [27] ne permet l'identification de ces pics supplémentaires, qui restent donc mystérieux pour nous (figure III-6).

Le spectre du métal est progressivement occulté quand le taux de couverture en oxygène augmente (figure IV-2) et, au fur et à mesure que les signaux Auger du niobium s'estompent, apparaît un pic à 161 V (figure IV-2 (d) et (e)). Le soufre est le seul élément qui pourrait a priori présenter un signal important à cette valeur de l'énergie : nous avons donc adsorbé de l'hydrogène sulfuré sur le ruban (figure IV-2 (f)) et observé que le pic du soufre est bien distinct du pic supplémentaire. Ce phénomène est très proche de ce que GRANT, HAAS et HOUSTON [28] ont relevé en comparant les spectres du titane se rapportant respectivement au métal pur et à l'oxyde TiO. Selon ces auteurs, il s'agit d'un changement de forme du spectre dû à la présence de l'oxygène. Par analogie, cette explication peut être retenue ici.

IV-52 - EVOLUTION DU SPECTRE AVEC LA TEMPERATURE (figure IV-3)

Après dégazage total du ruban, le spectre Auger est enregistré à différentes températures, en relevant pendant l'adsorption et la dissolution le signal dû au niobium (166 V) et à l'oxygène (515 V). A 1650K par exemple, lorsque la solubilité limite (4 At%) est atteinte puis dépassée, les signaux Auger restent constants (apparition d'oxyde en surface). Par contre, une descente en température, une fois la solubilité limite atteinte, entraîne des évolutions reproductibles, réversibles et parallèles des pics du niobium et de l'oxygène. Un phénomène analogue se produit si l'on porte un échantillon propre à différentes températures et si l'on enregistre le pic du Nb. Ce phénomène ne peut être qu'un changement de sensibilité, à concentration superficielle constante, car tout changement du recouvrement en oxygène, par exemple une augmentation, entraînerait une diminution du pic du niobium, et non pas une augmentation parallèle (cf paragraphe IV-51).

Nous disposons donc d'un repère de concentration, le signal Auger à la limite de solubilité de Nb-(O), et connaissons ses variations, dues aux changements de sensibilité, avec la température.

IV-53 - SIGNIFICATION DES FIGURES IV-2 (c) et IV-2 (e)

Nous allons tenter de savoir à quelles structures superficielles correspondent les différents états du spectre (figure IV-2).

FARRELL et STRONGIN [29] ont étudié l'adsorption de l'oxygène sur la face (100) du niobium, par diffraction d'électrons lents. L'inconvénient de cette méthode est de ne s'appliquer qu'au voisinage de la température ambiante : les structures relevées après chauffage à une température élevée risquent de ne plus avoir grand chose de commun avec celle-ci.

Cependant, considérons un échantillon préparé à haute température et dont le recouvrement est compris entre zéro (figure IV-2(a)) et la valeur limite (figure IV-2(c)). Si on le refroidit, même très lentement (sous ultra-vide, bien entendu), le signal Auger de l'oxygène augmente, mais ne dépasse jamais les valeurs limites (figure IV-3) : on n'obtient en aucun cas les spectres auxquels conduit l'adsorption directe aux basses températures (figure IV-2(d) et (e)). On peut donc supposer que les diagrammes de DEL relevés après chauffage au delà de 900 K donnaient une idée de la construction superficielle existant réellement à cette température.

FARRELL et STRONGIN [29] notent qu'entre 770 K et 1270 K apparaît une structure facettée qui se convertit vers 1970 K en une structure C (2x2). Cette dernière est attribuée au monoxyde NbO et il n'est pas exclu que la structure facettée soit due, elle aussi, à cet oxyde. Discutant les résultats obtenus par HAAS, JACKSON et HOOKER [30] relativement à l'adsorption de l'oxygène sur la face (110) du niobium, FARRELL et STRONGIN [29] estiment que la structure observée par ces auteurs après chauffage au delà de 1470 K est aussi celle du monoxyde NbO : il est permis de supposer que, lors de la dissolution de l'oxygène dans le niobium aux températures supérieures à 900 K, la surface se couvre progressivement de NbO bidimensionnel jusqu'à en être totalement recouverte à la solubilité limite. Aux basses températures (figure IV-1 (d) et (e)), O'NEAL, LEDERICH et BELLINA [31-32] ont montré qu'un film mince de NbO₂ (quelques dizaines d'Angströms) s'élabore à la surface de l'échantillon (cf chapitre VIII) : le signal Auger maximum obtenu à ces températures correspondrait donc à un recouvrement complet de la surface par NbO₂.

Or, ce signal est le double de ce qu'il était aux températures élevées (figure IV-2 (c)) et ce systématiquement, les corrections de température signalées au paragraphe précédent (figure IV-3) étant faites. Nous pouvons donc supposer que les intensités des signaux Auger sont proportionnelles aux recouvrements, malgré la dissolution.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 D. PAULMIER
Thèse Nancy (1964)
- 2 J. WACH
Thèse Nancy (1965)
- 3 P. LE GOFF
J. Chim. Phys. 51 (1954) 312
- 4 P. LE GOFF
J. Chim. Phys. 53 (1956) 359
- 5 A. PENTENERO
Thèse Nancy (1970)
- 6 J. DELAFOSSE et G. MONGODIN
Le Vide 92 (1961)
- 7 J. WACH et P. LE GOFF
Revue Intern. Htes Temp. et Réfract. 3 (1966) 165
- 8 L.H. ROVNER, A. DROWART, F. DEGREVE et J. DROWART
Final Report AF 61(052)-700 (1968)
- 9 G. HORZ
Z. Metallkde 60 (1969) 121
- 10 J. JUPILLE, N. PACIA et B. WEBER
Le Vide 163-165 (1973) 3
- 11 R. SPEISER, P. BLACKBURN et H.L. JOHNSTON
J. Electrochem. Soc. 106 (1959) 52
- 12 R. HULTGREN, R.L. ORR, P.D. ANDERSON et K.K. KELLEY
Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys
(John Wiley and Sons, New York) 1970
- 13 M.G. INGHAM et J. DROWART
High Temperature Technology (Mc Graw Hill Book Co, New York)
1960 p. 219
- 14 V.I. VEDENEYEV, L.V. GURVICH, V.N. KONDRAT'YEV, V.A. MEDVEDEV et Ye.L. FRANKOVITCH
Bond Energies Ionization Potentials and Electron Affinities
(Edward Arnold, Londres) 1966 p. 152
- 15 C. GELAIN
Thèse Nancy (1968)

- 16 G. PIQUARD
Diplôme d'Ingénieur CNAM Paris (1971)
- 17 J. WACH, J.M. MICHEL, M. CASTRO
Colloque International du CNRS n° 205, Odeillo, 27-30 septembre
1971, p. 293
- 18 A. TARDIF
Thèse Nancy (1972)
- 19 F. LHOTE et J.P. URIOT
Colloque Rayons X et Matière, Monaco (Mai 1973)
- 20 A. PENTENERO
Catalysis Review 5 (1971) 199
- 21 M. PERDEREAU
Surface Science 24 (1971) 239
- 22 K. VEDA et R. SHIMIZU
Surface Science 36 (1973) 789
- 23 E.B. BAS et U. BÄNNINGER
Surface Science 41 (1974) 1
- 24 B. WEBER, J. FUSY et A. CASSUTO
(en cours de publication)
- 25 C.R. BRUNDLE
J. Vac. Sci. Techn. 11 (1974) 212
- 26 H.H. FARRELL, H.S. ISAACS et M. STRONGIN
Surface Science 38 (1973) 31
- 27 C.C. CHANG
Surface Science 25 (1971) 53
- 28 J.T. GRANT, T.W. HAAS et J.E. HOUSTON
J. Vac. Sci. Techn. 11 (1974) 227
- 29 H.H. FARRELL et M. STRONGIN
Surface Science 38 (1973) 18
- 30 T.W. HAAS, A.G. JACKSON et M.P. HOOKER
J. Chem. Phys. 46 (1967) 3025
- 31 J.E. O'NEAL, R.J. LEDERICH et J.J. BELLINA, Jr.
Metall. Trans. 3 (1972) 599
- 32 J.J. BELLINA, Jr., R.J. LEDERICH et J.E. O'NEAL
J. Appl. Phys. 43 (1972) 287

TROISIEME PARTIE

CONSTANTE DE TRANSFERT SURFACE-VOLUME

DE LA SOLUTION SOLIDE NIOBIUM-OXYGENE

SOMMAIRE

RESUME

CHAPITRE V - CONCENTRATIONS VOLUMIQUES - ETUDE ET VALEURS LIMITES

V-1 - Phénomènes susceptibles de perturber les mesures

V-11 - La gradient de diffusion

V-12 - Le gradient longitudinal de concentration

V-13 - L'évaporation d'oxydes

V-2 - Résultats expérimentaux

V-21 - Règle de Matthiessen

V-22 - Solubilités limites pour $T > 1000$ K

V-23 - Solubilités limites pour $T < 1000$ K

V-3 - Discussion des résultats

V-31 - Résultats obtenus au-dessus de 1000 K

V-32 - Résultats obtenus de 720 à 1000 K

V-33 - Résultats obtenus de 900 à 1000 K

V-34 - Résultats obtenus de 810 à 900 K

V-35 - Résultats obtenus de 720 à 810 K

V-4 - Conclusion

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE VI - CHIMISORPTION DE L'OXYGENE ET DE LA VAPEUR D'EAU ET TAUX DE RECOUVREMENT RAPPORTES A LA CONCENTRATION VOLUMIQUE

VI-1 - Résultats

VI-11 - Rendements de décomposition par choc

VI-12 - Evolution des taux de recouvrement

VI-2 - Mécanisme de chimisorption de l'oxygène

VI-21 - Physisorption sur les sites occupés

VI-22 - Adsorption directe

VI-23 - Valeur initiale du rendement de décomposition par choc

VI-24 - Nature des sites A et B

VI-3 - Mécanisme de chimisorption de la vapeur d'eau

VI-4 - Constante de transfert surface-volume

VI-41 - Calcul théorique

VI-42 - Calcul numérique

VI-43 - Signification des paramètres théoriques

VI-44 - Conclusion

VI-5 - Discussion des hypothèses

VI-6 - Conclusion

BIBLIOGRAPHIE

RESUME

La solution solide Nb-(O) suit la loi de Matthiessen : nous utilisons ce résultat pour déterminer les solubilités limites, par oxydation progressive.

De 1000 à 1940 K, les concentrations limites $C_L(\text{At}\%)$ correspondent à l'équilibre $\langle \text{Nb} \rangle + [\text{O}] \rightleftharpoons \langle \text{NbO} \rangle$, régi par la loi :

$$\ln C_L = (3,7 \pm 0,2) - (7600 \pm 200)/RT \quad (1)$$

De 720 à 1000 K, les concentrations limites, telles que

$$\ln C_L = - (0,15 \pm 0,40) + (1800 \pm 500)/RT \quad (2)$$

correspondent à une solution sursaturée en présence des sous-oxydes NbOx et NbOz. Cet équilibre est métastable de 810 à 1000 K. Nous avons déterminé les configurations stables : de 900 à 1000 K, où NbOx et NbOz sont instables, on retrouve l'équilibre (1), de 810 à 900 K, on observe une légère sursaturation par rapport à (1), qui est peut-être due à NbOz (stable jusqu'à 900 K).

La chimisorption de l'oxygène sur la solution solide Nb-(O) est directe et non activée. Deux types de sites d'adsorption sont mis en évidence : l'un correspond à la partie libre de la surface, l'autre à la partie occupée. Le rendement de disparition par choc b_{O_2} de l'oxygène est donné par l'expression

$$b_{O_2} = [1 - (\theta/2)]^2 \quad (0 \leq \theta \leq 1)$$

La chimisorption de la vapeur d'eau conduit au même état de surface de l'échantillon que l'oxygène. Le rendement de disparition par choc de la vapeur d'eau est inférieur de une à deux puissances de dix environ à celui présenté par l'oxygène. Le phénomène est attribué à la différence de mode de chimisorption de ces deux molécules, en relation avec leurs structures respectives : la chimisorption de la vapeur d'eau réclame trois sites superficiels voisins alors que l'oxygène n'en réclame que deux.

Le recouvrement superficiel θ est en équilibre avec la concentration volumique C (de valeur limite C_L), suivant la relation :

$$K_{sv} \frac{\theta}{1-\theta} = \frac{C/C_L}{1-C/C_L}$$

K_{sv} est une constante de transfert surface-volume. Elle est fonction du recouvrement :

$$K_{sv} = 91 \exp \left(- \frac{28,1 - 15 \theta}{RT} \right)$$

CHAPITRE V

CONCENTRATIONS VOLUMIQUES - ETUDE ET VALEURS LIMITES

Les mécanismes d'interaction de l'oxygène gazeux avec le niobium porté à hautes températures dépendent étroitement des paramètres caractérisant le domaine d'existence de la solution solide Nb-(O) : concentration en oxygène du substrat réactionnel à un instant donné, solubilités limites et nature des oxydes en équilibre avec la solution solide saturée. Ainsi, les vitesses de chimisorption [1] et de désorption [2] relatives à la réactivité de l'oxygène sur la solution solide Nb-(O) sont, entre autres, fonction de la concentration. La connaissance précise du domaine d'homogénéité est donc nécessaire à toute étude détaillée du mécanisme de la réaction hétérogène oxygène/niobium.

Nous avons relevé au cours de l'étude bibliographique, concernant les données relatives à la solubilité limite de l'oxygène dans le niobium [3-9], une importante dispersion qui va même, en-dessous de 970 K, jusqu'à la contradiction : selon ELLIOTT [4], la concentration limite décroît avec la température, tandis que d'après KOFSTAD et KJOLLESDAL [5] elle croît lorsque la température diminue (cf figure V-6). KOFSTAD [10] avance l'idée que les sous-oxydes favoriseraient alors la sursaturation de la solution solide, mais ne présente aucune donnée expérimentale à l'appui de son hypothèse.

Ces contradictions et ces imprécisions nous ont amenés à reprendre cette question, objet du présent chapitre.

Mais, relativement à notre système de mesures, trois phénomènes perturbateurs sont à prévoir, qu'il paraît utile d'étudier avant toute chose. Deux d'entre eux ont déjà été évoqués : le gradient de diffusion (paragraphe IV-1) et le gradient longitudinal de concentration (paragraphe IV-1); le troisième est relatif à l'évaporation d'oxydes à partir de la solution solide, à haute température [11].

V-1 - PHENOMENES SUSCEPTIBLES DE PERTURBER LES MESURES

V-11 - LE GRADIENT DE DIFFUSION

Pour que l'oxydation s'effectue en régime réactionnel [12] les pressions d'oxygène à ne pas dépasser sont de 10^{-4} torr à 900 K, 8.10^{-6} torr à 800 K et 5.10^{-7} torr à 700 K (cf chapitre VIII). Le gradient transversal peut ainsi être considéré comme négligeable. Nous donnerons confirmation de cette hypothèse au paragraphe V-22.

V-12 - LE GRADIENT LONGITUDINAL DE CONCENTRATION

Près des extrémités du ruban apparaît un gradient de température, engendrant un gradient de concentration. Nous ne connaissons pas la loi qui les relie : nous ne pouvons pas déduire le second du premier - calculé précédemment (paragraphe IV-1) - et avons donc cherché à le déterminer directement.

Le profil longitudinal de concentration est représenté sur la figure V-1. Ce sont les grandeurs relatives à la partie centrale, homogène, qui nous

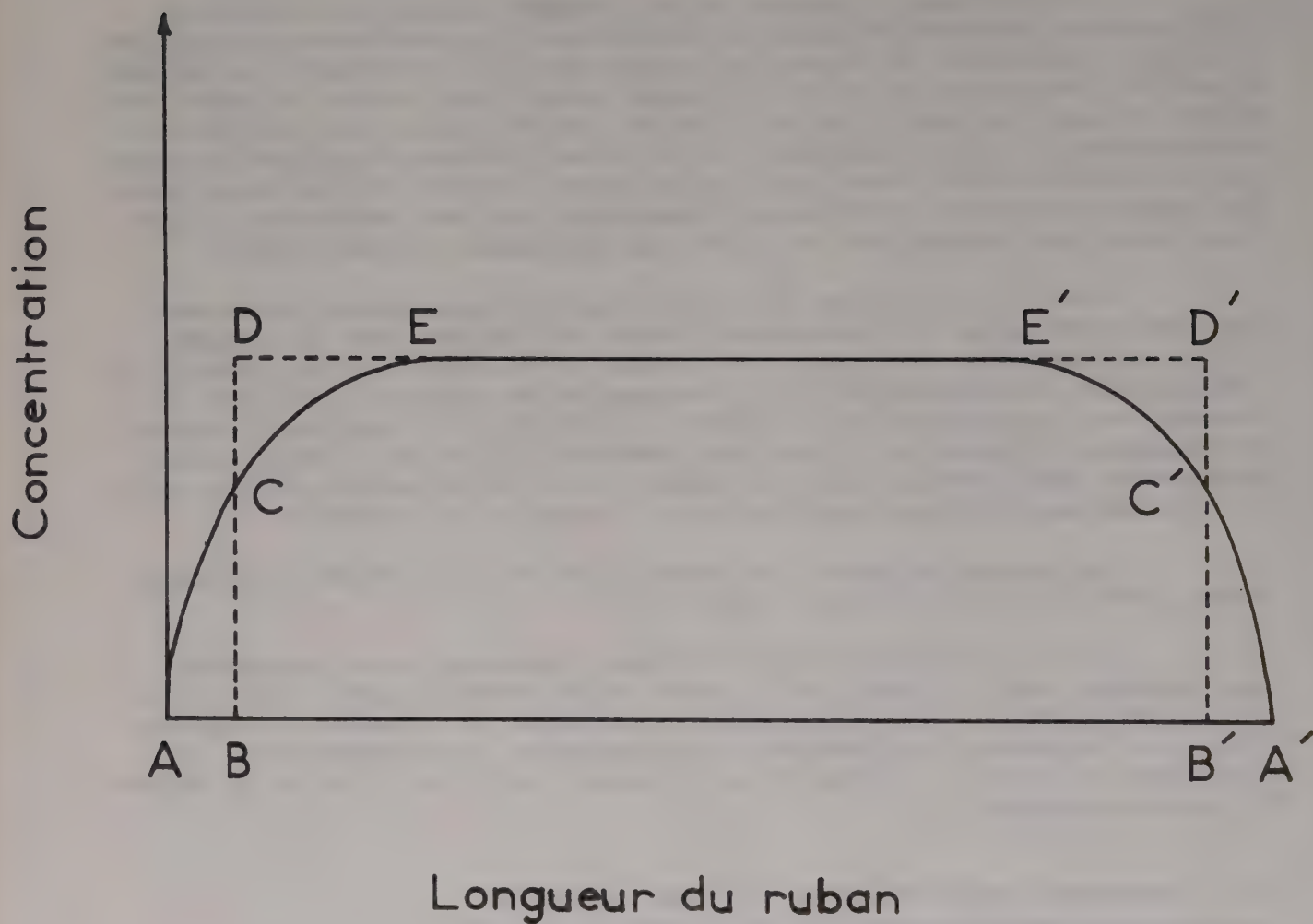


Figure V-1 - Représentation schématique du profil longitudinal de concentration de l'échantillon en oxygène (en trait plein). A et A' sont les extrémités du ruban. Les longueurs $BB' = L$ et $AB + A'B' = l$ sont choisies de telle sorte que les aires des triangles curvilignes ABC et A'B'C' sont respectivement égales à celles des triangles curvilignes CDE et C'D'E' : ce choix permet de considérer que le ruban réactionnel est équivalent à un ruban homogène de longueur fictive L.

intéressent. Pour les obtenir à partir de nos mesures : quantité totale d'oxygène dissous et résistance globale de l'échantillon, nous avons cherché à représenter le gradient par un modèle simple. Ce dernier est fondé sur le fait que la résistance est fonction linéaire de la concentration, c'est-à-dire que la solution solide Nb-(O) obéit à la loi de Matthiessen, comme on le verra plus loin. Tout se passe comme si (figure V-1) le ruban était composé de deux parties : l'une, de longueur $BB' = L$, réactive et ayant uniformément la concentration et la résistivité de la zone centrale ; l'autre, de longueur $AB + A'B' = \ell$, non réactive et supposée restée à l'état initial. L et ℓ sont choisies telles que les surfaces des triangles curvilignes ABC et A'B'C' sont respectivement égales à celles des triangles curvilignes CDE et C'D'E' : de cette façon, nous prenons bien en compte la quantité totale dissoute dans l'échantillon.

Pour les rubans traités à hautes températures, les valeurs de ℓ peuvent être évaluées à partir des solubilités limites apparentes calculées pour deux rubans de longueurs différentes traités à la même température. Ainsi, à 1700 K, deux échantillons, l'un de 180 mm de long, l'autre de 28 mm, conduisent respectivement à 4,85 At%O et 2,45 At%O (solubilités limites). Nous en tirons une valeur de ℓ à cette température : $\ell = (14 \pm 3)$ mm.

Pour les échantillons traités aux basses températures, où la zone de gradient est beaucoup plus étendue, nous avons dû procéder différemment. La solution solide Nb-(O) obéissant à la loi de Matthiessen, nous déterminons le profil commun à la résistivité et à la concentration, à l'aide de mesures potentiométriques faites à 27° C sur le ruban démonté : soit A une de ses extrémités. On le jalonne de repères $A_1, A_2, A_3 \dots$ tels que $AA_1 = A_1A_2 = A_2A_3 \dots = 20$ mm. Les mesures potentiométriques permettent de déterminer la résistance de chaque tronçon $AA_1, A_1A_2, A_2A_3 \dots$. Nous calculons alors la longueur L de la partie réactive fictive suivant le modèle décrit : en supposant qu'elle a, de façon uniforme, la résistivité et la concentration de la partie centrale et en lui attribuant la totalité de l'oxygène dissous dans l'échantillon.

Les résultats obtenus sont portés sur le tableau V-1 en même temps que la somme des longueurs des deux zones de gradient ($T < 99\%$ de la température de la zone isotherme) représentées sur la figure IV-1 (cf paragraphe IV-1). Il n'y a pas contradiction puisque $\ell < \ell'$. En conséquence, les valeurs calculées ici seront utilisées tout au long de l'étude de la solution solide niobium-oxygène.

T(K)	700	900	1100	1300	1500	1700
ℓ (mm)	45	36	29	23	18	14
ℓ' (mm)	112	84	43	32	25	20

TABLEAU V-1

Longueur ℓ de la zone fictive non réactive en fonction de T comparée à la longueur calculée des zones de gradient

Ce modèle est rigoureusement applicable aux mesures de résistivité faites à la température ambiante, après trempe, en l'absence de gradient de

température. Pour les résistances mesurées à la température d'expérience, il conviendrait en toute rigueur de tenir compte de ce gradient et d'effectuer une correction fonction du coefficient de température. Nous le négligerons.

A toutes températures, les valeurs de la résistivité électrique ρ sont déduites des valeurs de la résistance R par l'expression suivante : $\rho = R.S/(180-l)$, où R est la résistance totale du ruban diminuée de la résistance des bouts et où S est la section de l'échantillon.

V-13 - L'EVAPORATION D'OXYDES

FROMM [11] a exprimé la vitesse d'évaporation des oxydes en $\text{mg.cm}^{-2}.\text{mn}^{-1}$ à partir de la solution solide Nb-(O) en fonction de la concentration C (At%) et de T (K) :

$$V = C.9,55.10^{11}.\exp(-6,53.10^4/T) [1+C.10^{-2}.\exp(9,26.10^3/T)]$$

On a calculé la durée de manipulation correspondant à une perte d'oxygène de 1 % de la quantité incorporée, en la majorant, pour différentes températures (Tableau V-2).

T(K)	< 1500	1510	1700
temps (mn)	très grand	10^3	12

TABLEAU V-2

Durées maximales d'expériences permettant de négliger l'évaporation

On s'est maintenu en-dessous de ces durées limites : l'erreur due à l'évaporation sera négligée. Par ailleurs, l'oxygène atomique ne peut se former qu'en quantités très faibles, relativement aux oxydes volatils [2]. C'est ce qui permet de faire l'hypothèse que tout l'oxygène apporté est dissous.

V-2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Après l'étude de la règle de Matthiessen liant la résistivité à la concentration dans le domaine d'homogénéité de la solution solide Nb-(O), nous présenterons successivement les résultats expérimentaux relatifs à ce dernier et aux phases formées par oxydation plus poussée des échantillons.

V-21 - REGLE DE MATTHIESSEN

En cours d'oxydation, la résistance des échantillons est mesurée d'une part à la température de l'expérience et d'autre part à la température ambiante (300 K), après trempe. On peut constater sur la figure V-2, que la résistivité varie linéairement avec ω (rapport atomique O/Nb), la pente étant indépendante de la température de réaction. On remarquera la concordance de ces résultats avec ceux obtenus à 283 K par GEBHARDT et ROTHENBACHER [7]. La

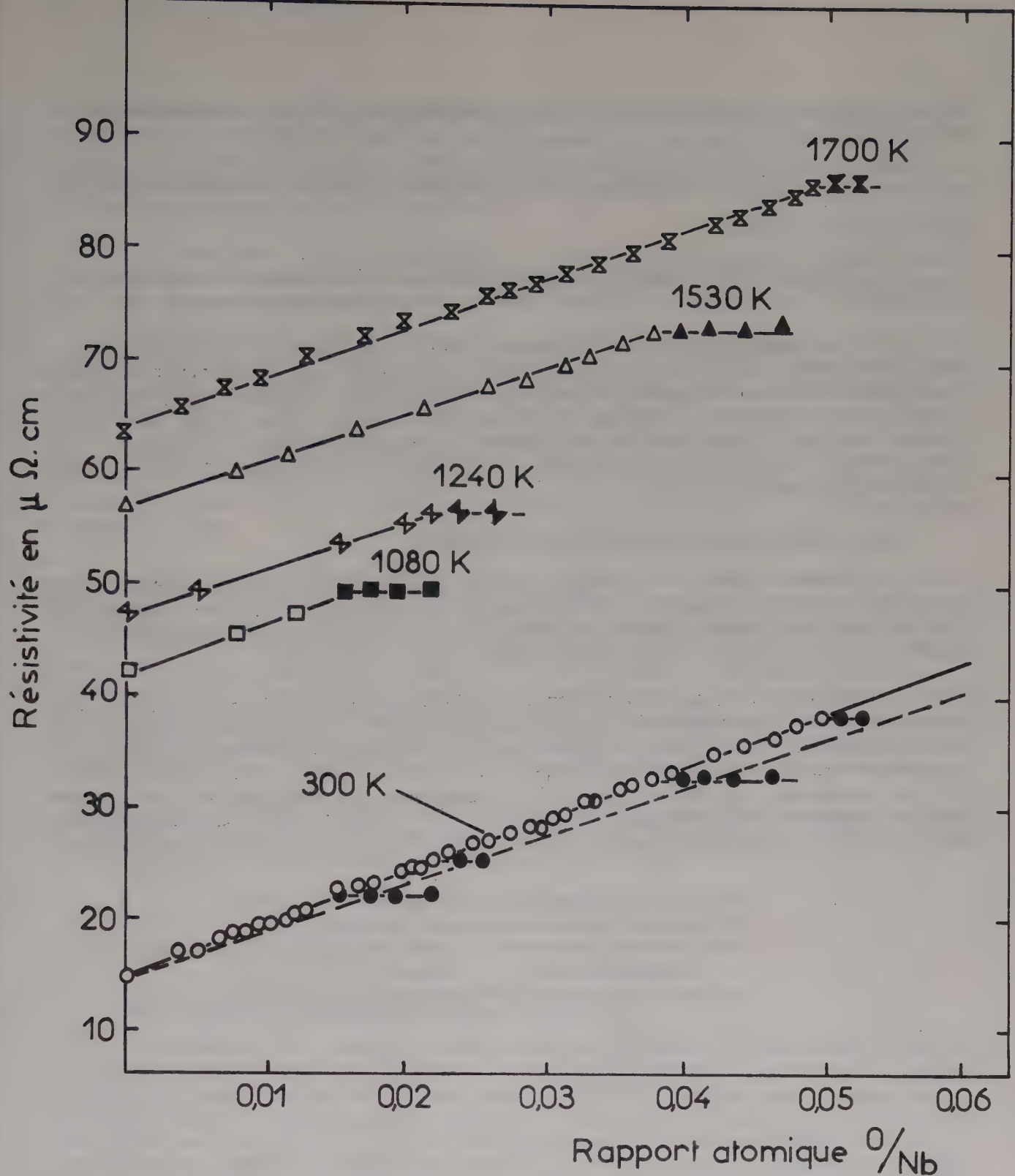


Figure V-2 - Oxydation progressive à $T > 1000$ K. Variations de la résistivité électrique de l'échantillon, en fonction de sa teneur en oxygène, observées à la température d'expérience et après trempe à l'ambiante. Les points expérimentaux clairs sont relatifs à la solution solide Nb-(O) : les points sombres correspondent au milieu à deux phases : solution solide et monoxyde NbO. On remarquera que la résistivité de la solution solide varie linéairement avec la teneur en oxygène et que la pente des droites est indépendante de la température : la loi de Matthiessen est donc vérifiée. Les résultats obtenus à 283 K par GEBHARDT et ROTHENBACHER [7] sont rappelés en trait discontinu.

résistivité de la solution solide Nb-(O) vérifie donc la loi de Matthiessen, soit, en $\mu\Omega.cm$:

$$\rho(t,\omega) = (13.80 \pm 0.05) [1 + (2.65 \pm 0.07)10^{-3}.t + (33.7 \pm 1)\omega]$$

pour $0^\circ C < t < 1425^\circ C$.

Signalons qu'ABRAHAM et DEVIOT [13] ont vérifié que la règle de Matthiessen s'applique de 63 à 300 K pour du niobium de haute pureté.

Les mesures sont très reproductibles comme on peut le voir sur la figure V-2. Nous avons d'ailleurs utilisé ce résultat pour déterminer la solubilité limite à 1940 K, température à laquelle la perte d'oxygène par évaporation d'oxydes est importante, la perte de métal non combiné restant très faible (Compte tenu de la précision de nos mesures, nous ne pouvons pas discuter l'écart entre les règles de Matthiessen d'une part et de Nordheim [14] d'autre part (cf paragraphe II-11)).

V-22 - SOLUBILITES LIMITES POUR T > 1000 K

Comme on peut le constater sur la figure V-2, le franchissement d'une certaine valeur de solubilité de la solution solide se traduit par l'apparition d'un palier pour chaque courbe de résistivité : ces valeurs correspondent aux solubilités limites de la solution solide.

En effet, dans l'installation où le ruban en cours de traitement peut être observé au microscope optique (paragraphe III-12), nous avons vérifié que cet accident correspond bien au début de la croissance de germes d'oxyde, principalement aux joints de grains (Annexe II, Planche AII-a). Nous avons identifié cet oxyde aux rayons X : il s'agit du monoxyde NbO (Tableau V-3, les raies ont été comparées aux résultats de TERA0 [15]). L'oxyde NbO a une résistivité de $500 \mu\Omega.cm$ [16], contre quelques dizaines de $\mu\Omega.cm$ pour la solution solide.

Distances interréticulaires observées (Å)	
Nos résultats	TERAO [15]
2,98	2,978
2,42	2,433
2,10	2,105
1,87	1,884
1,48	1,489
1,26	1,269
0,968	0,968
0,942	0,942
0,860	0,860

TABLEAU V-3

Identification du monoxyde de NbO après oxydation progressive à T > 1000 K

Mais, au cours des expériences décrites ici, il s'en forme peu, (moins de 1 %), et de plus, cette faible quantité est dispersée en surface et aux joints de grains : l'oxyde formé ne peut pratiquement pas influencer sur la résistance globale de l'échantillon, malgré sa résistivité importante. C'est ce qui explique les paliers observés sur la figure V-2.

Nous avons de plus confirmé la validité de l'hypothèse faite précédemment, à savoir que le gradient de concentration transversal est négligeable, par deux types d'expériences :

- A 1500 K et à 1000 K, nous avons procédé à des recuits d'une heure sous le vide résiduel, sans noter aucun changement de la résistance de l'échantillon. (Nous n'avons pas fait de recuits au-delà de 1500 K, l'évaporation d'oxydes devenant trop importante). Lorsque la limite de solubilité est franchie à une température donnée, il est possible de dissoudre l'oxyde formé par un accroissement adéquat de température. L'expérience inverse fait précipiter à nouveau l'oxyde tandis que la résistance électrique reprend sa valeur initiale. Précisons que vers 1600 K, ce phénomène de précipitation ne dure qu'une seconde ou deux.

- Les observations microscopiques faites n'ont jamais révélé la formation d'oxyde NbO au cours des trempes effectuées de la température d'expérience à l'ambiante (cette observation n'est pas en contradiction avec les résultats du paragraphe précédent parce que la vitesse de refroidissement de nos échantillons est de plusieurs milliers de degrés par seconde, en partant des hautes températures) : l'oxyde NbO identifié aux rayons X sur les échantillons trempés à l'ambiante provient donc exclusivement d'un dépassement par oxydation progressive de la limite de solubilité de la solution solide à la température d'expérience, et la solution solide peut être considérée comme homogène.

Les valeurs de concentrations limites C_L , exprimées en atome %, sont portées en fonction de l'inverse des températures correspondantes (figure V-4) : elles obéissent, comme on peut le constater, à la loi (1) :

$$L_n C_L = (3.7 \pm 0.2) - (7600 \pm 200)/RT$$

R étant exprimé en $\text{cal.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

V-23 - SOLUBILITES LIMITES POUR $T < 1000$ K

Lorsque l'on procède à une oxydation progressive entre 720 et 1000 K, la courbe représentative de la résistivité électrique en fonction de la concentration ne présente plus de cassure nette mais s'éloigne progressivement de la droite idéale correspondant à la loi de Matthiessen, à partir d'une certaine concentration (figure V-3) : nous considérons cette concentration comme une concentration limite de la solution solide. Sa valeur est déterminée avec moins de précision que dans le cas précédent ($T > 1000$ K). Les résultats sont portés sur la figure V-4. Ils s'ordonnent suivant la relation (2) :

$$L_n C_L = (-0.15 \pm 0.40) + (1800 \pm 500)/RT$$

Remarquons que les concentrations limites augmentent quand la température diminue contrairement à ce qui se passe au-dessus de 1000 K. De plus, elles sont très élevées par rapport à ce que laisse prévoir l'extrapolation de la courbe (1).

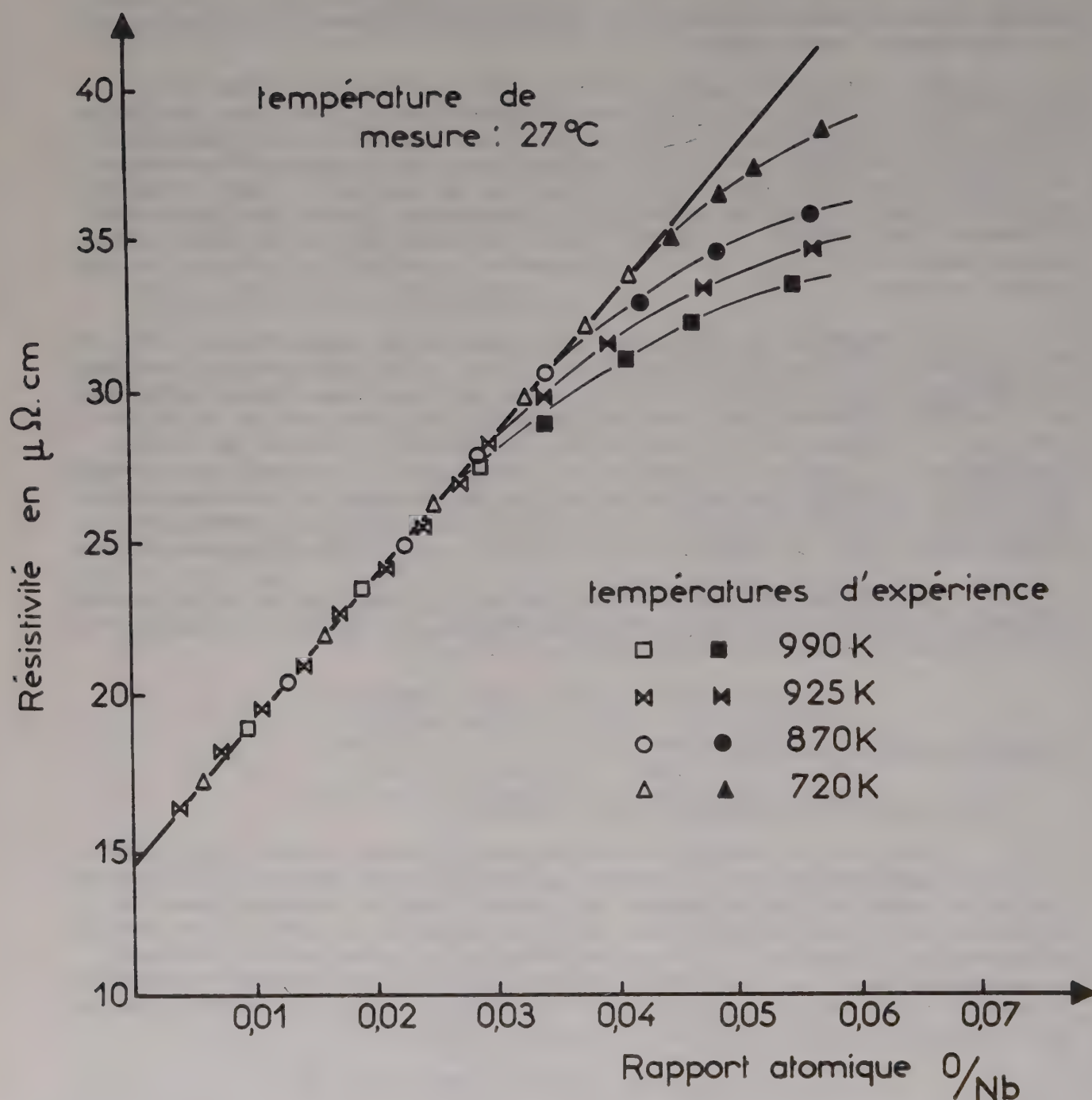


Figure V-3 - Oxydation progressive à $T < 1000 \text{ K}$: variation de la résistivité électrique mesurée, après trempe, à 300 K. Les points expérimentaux clairs sont relatifs à la solution solide Nb-(O) ; les points sombres correspondent à un milieu hétérogène : solution solide et sous-oxydes voire oxydes.

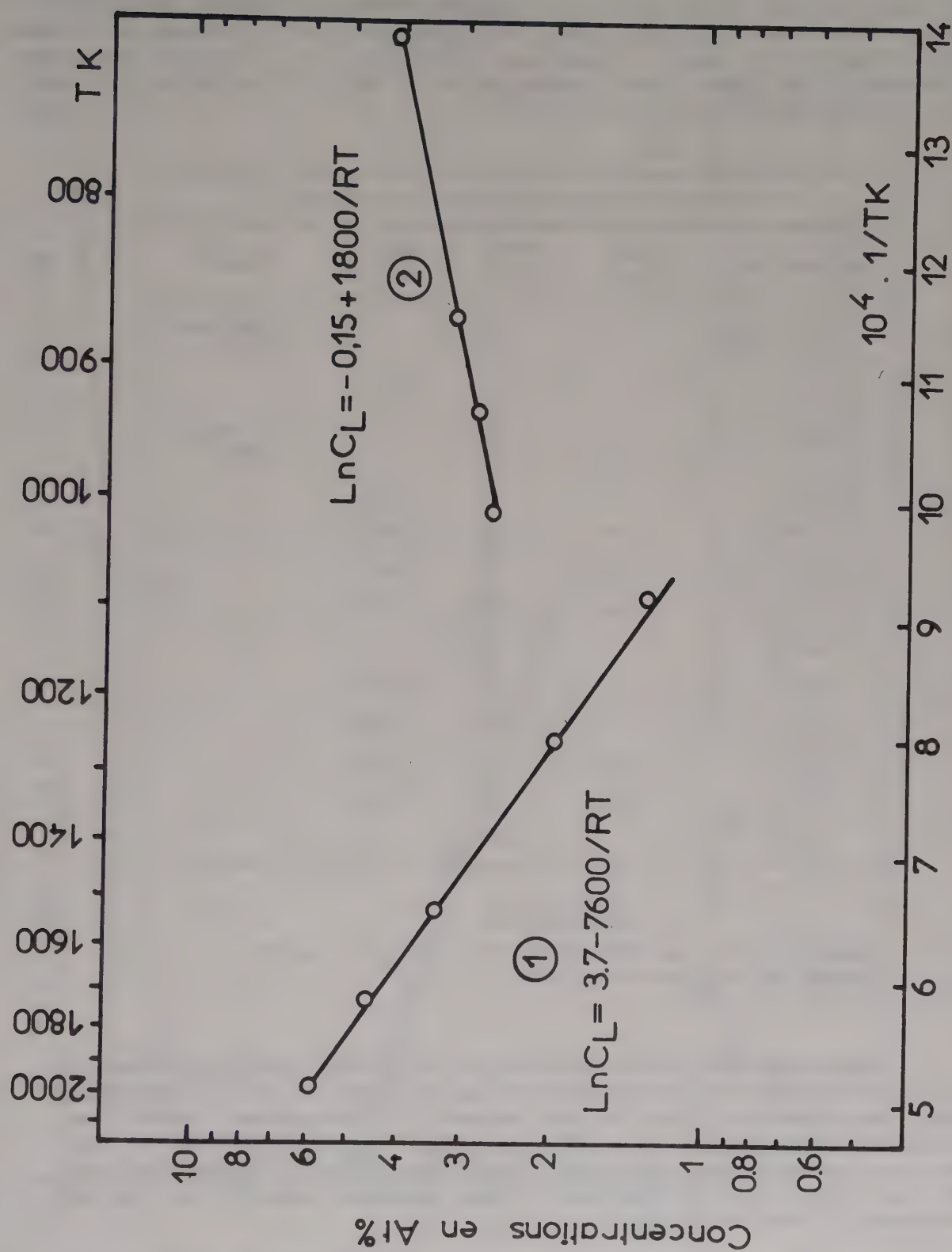


Figure V-4 - Solubilités limites obtenues par oxydation progressive

Nous n'avons pu déterminer avec certitude les composés côtoyant la solution solide que sur un échantillon traité à 800 K : les analyses aux rayons X montrent la présence simultanée du monoxyde et des deux sous-oxydes NbOx (Nb₆O) et NbOz (Nb₂O) identifiés respectivement par BRAUER, MÜLLER et KÜHNER [17] et TERAŌ [15], sans que l'on puisse exclure la présence de l'oxyde supérieur Nb₂O₅, les raies - d'existence incertaine - que l'on peut attribuer à ce dernier étant identifiées d'après SHAFER et ROY [18] et NORIN [19]. Les résultats sont portés sur le tableau V-4.

Distances interréticulaires observées (Å)				
Nos résultats	NbO [15]	NbOx [17]	NbOz [15]	Divers
5,49 ?				5,534 Nb ₂ O ₅ [18]
3,85			3,89	
3,17 ?				3,15 Nb ₂ O ₅ [19]
2,72			2,73	
2,40	2,42	2,39	2,40	
2,25			2,26	
1,70		1,69	1,678	
1,63		1,638		
1,44			1,443	
1,37		1,373	1,366	
1,33	1,334		1,314	
1,06	1,051	1,069	1,047	
1,03		1,040		

TABLEAU V-4

Identification de NbOx, NbOz, NbO, (Nb₂O₅ ?), après oxydation progressive à 800 K.

Remarquons que ces observations n'ont pu être faites que dans des échantillons de teneur en oxygène élevée aux environs de 8-10 %. Aux plus faibles concentrations, l'analyse aux rayons X n'a rien donné, comme l'ont aussi observé MOLLIMARD et alii [20], en oxydant du niobium à 350° C : ces auteurs attribuent cette difficulté d'identification à la formation d'un oxyde "mal cristallisé" ou "amorphe" (après oxydation poussée, ils ont mis en évidence le sous-oxyde NbOx).

Pour tenter de résoudre les contradictions existant entre les deux domaines de température étudiés ($T > 1000$ K et $T < 1000$ K), nous avons mené trois types d'expériences.

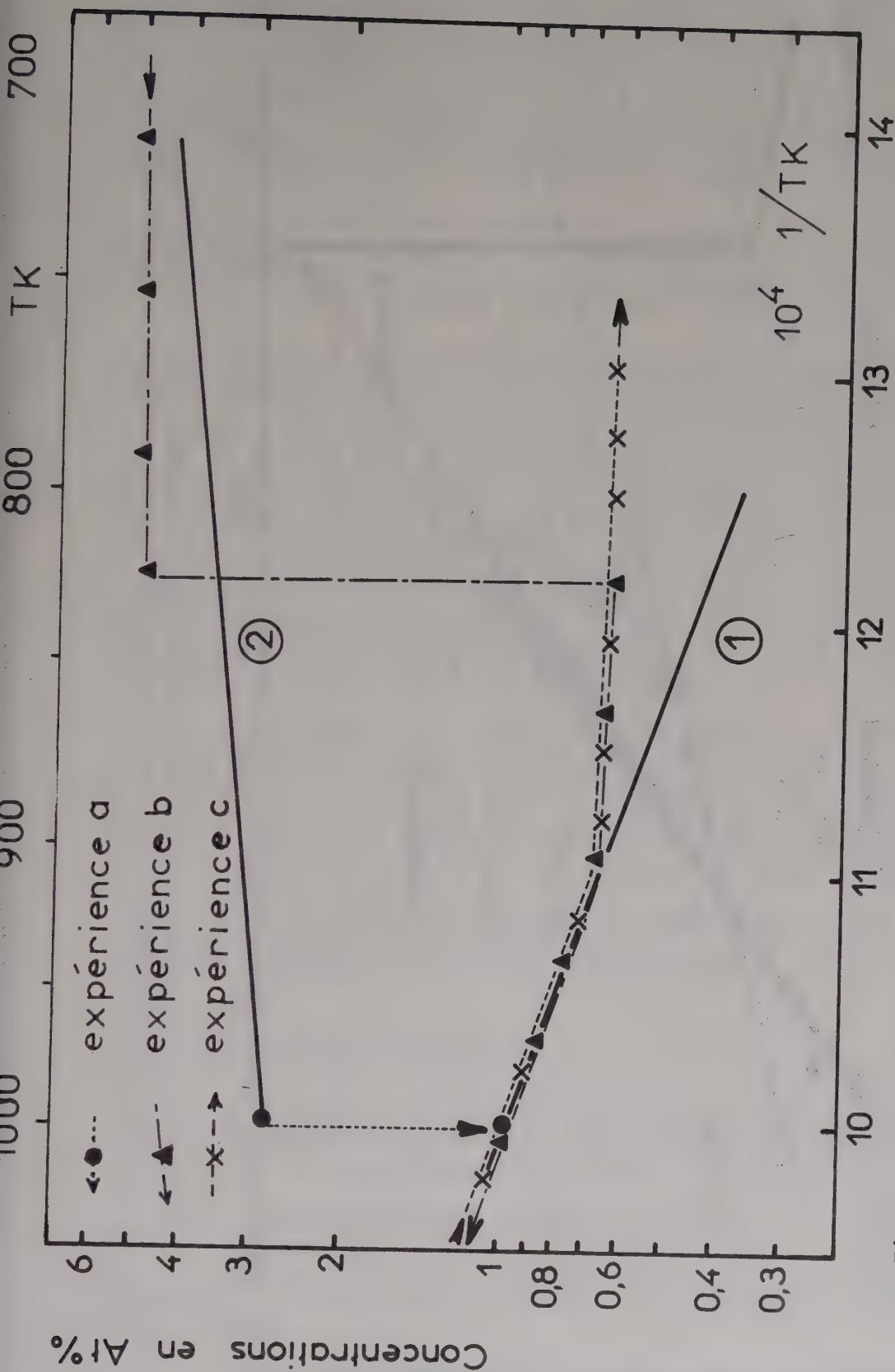


Figure V-5 - Etude de la stabilité de l'équilibre 2 :

expérience a : sursaturation isotherme d'un échantillon au-delà de la limite donnée par 2, suivie d'une précipitation de NbO.

expérience b : montée progressive en température d'un échantillon contenant 5 At % O dissous.

expérience c : descente progressive en température d'un échantillon contenant 2 At % O dissous.

Dans tous les cas, les valeurs des concentrations, calculées d'après la résistance électrique, correspondent uniquement aux échantillons.

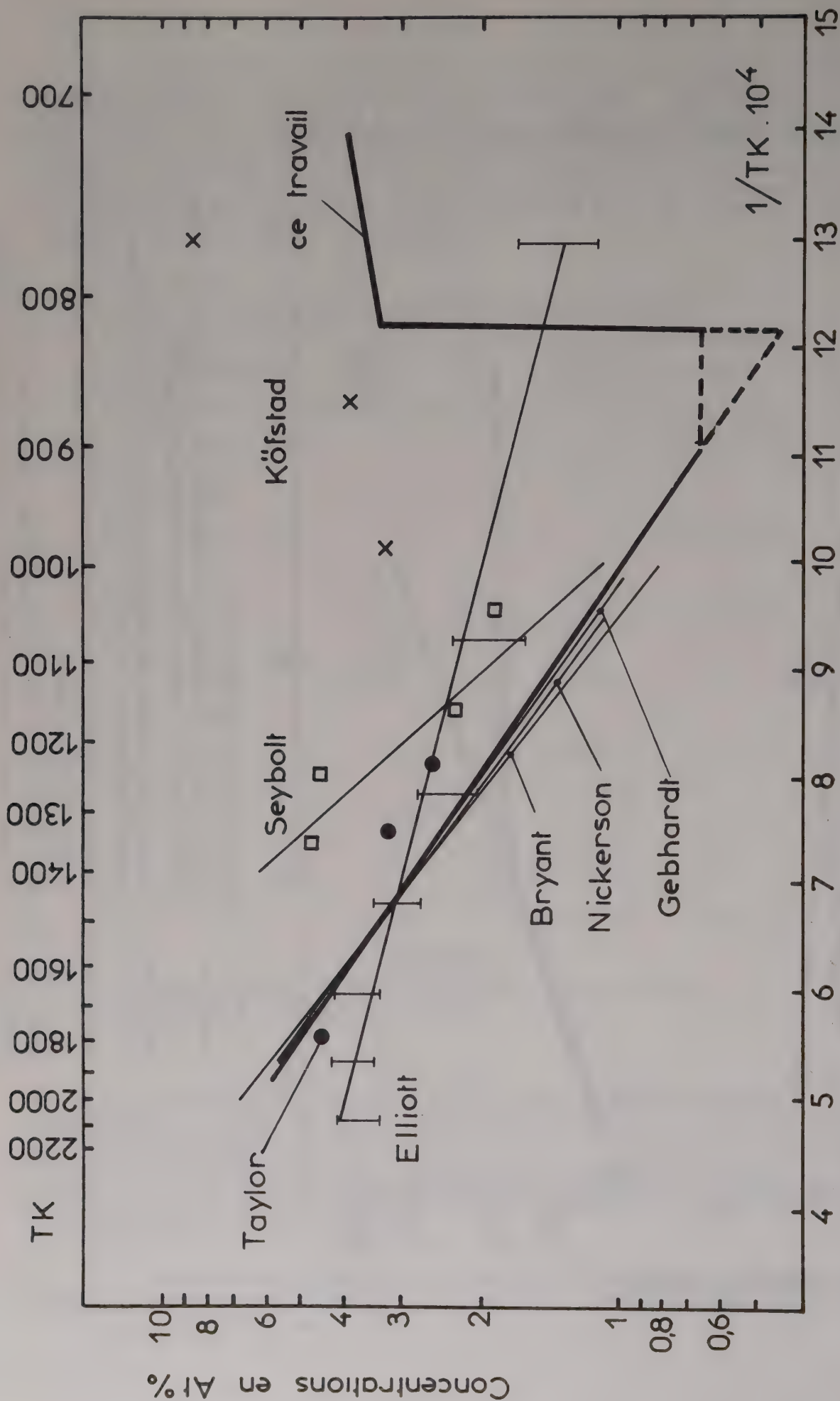


Figure V-6 - Solubilités limites de l'oxygène dans le niobium. (les valeurs portées, relativement à ce travail, correspondent aux configurations stables).

1° - Nous nous sommes placés à 1000 K pour poursuivre l'oxydation au-delà de la solubilité limite observée. Pour une teneur en oxygène de l'ordre de 7 At % O, nous avons constaté une chute de la résistivité de l'échantillon : d'abord très rapide et très forte, elle se ralentit ensuite. Après un chauffage de 24 heures sous le vide résiduel, la résistivité atteint une valeur stable, tandis que l'analyse aux rayons X révèle la présence de monoxyde de niobium NbO. Si l'on attribue la résistivité de l'échantillon uniquement à la solution solide, en négligeant l'influence de NbO, on obtient une valeur de la solution solide compatible avec la loi ① (figure V-5, expérience a).

Remarque : Même pour une teneur de 7 At % O, les composés qui côtoient la solution solide n'ont pas pu être déterminés avec certitude : ce n'est qu'à 800 K que l'oxydation a pu suffisamment être poussée pour permettre une analyse aux rayons X, sans qu'aucune précipitation n'intervienne.

2° - Sous le vide résiduel, nous avons élevé progressivement la température d'un échantillon contenant 5 At % d'oxygène dissous (cette valeur a été choisie de façon à être au-delà des solubilités limites apparentes trouvées aux basses températures). A partir de 500 K, nous avons effectué des chauffages de 10 K en 10 K et de durées variables (comprises entre un quart d'heure et 24 heures). Nous constatons que la résistivité n'a commencé à varier qu'à 810 K : elle a chuté fortement en quelques minutes, mais n'a atteint une valeur stable qu'au bout de plusieurs jours. L'analyse aux rayons X des échantillons ainsi traités montre la présence du monoxyde de niobium NbO, sans que l'on puisse exclure la présence de NbO₂. De même que précédemment, si l'on néglige l'influence du monoxyde sur la résistivité, celle-ci correspond à une valeur de la concentration voisine de ce que l'on peut attendre par extrapolation de la loi ① (figure V-5, expérience b).

3° - A l'inverse, nous avons refroidi progressivement, sous vide résiduel, un ruban contenant 2 At % O dissous : de façon que les éventuels précipités d'oxydes soient en faible quantité et influent peu sur la valeur de la résistance électrique. De 1300 à 800 K, la résistance décroît progressivement jusqu'à ce qu'une valeur stable soit atteinte, durant cette chute, l'oxyde NbO précipite. En dessous de 800 K, la résistance n'évolue plus.

Les concentrations limites calculées à partir des valeurs finales de résistivité suivent rigoureusement la loi ① jusqu'à 900 K, puis tendent vers un palier recouvrant ce qui a été obtenu ci-dessus (figure V-5, expérience c).

V-3 - DISCUSSION DES RESULTATS

L'ensemble des résultats de la littérature traitant de la dissolution de l'oxygène dans le niobium, ainsi que les nôtres, sont présentés sur la figure V-6 et les tableaux V-5 et V-6.

V-31 - RESULTATS OBTENUS AU-DESSUS DE 1000 K

La seule phase trouvée en équilibre avec la solution saturée est l'oxyde NbO, en accord avec les données de la littérature [3-9, 12] (voir tableau V-5).

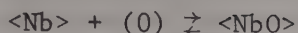
Les valeurs limites de concentration C_L (en At % O) correspondent

AUTEURS	G A M M E S			de	T E M P E R A T U R E S		
SEYBOLT					1050K	$\alpha + \text{NbO}$	1370K
ELLIOTT				770K	$\alpha + \text{NbO}$		
KOFSTAD				770K			
				770K			
BRYANT				770K			
				770K			
GEBHARDT				670K			
				770K			
TAYLOR				670K			
				770K			
NICKERSON				720K			
				720K			
NOS RESULTATS				720K			
				720K			

TABLEAU V-6

Phases formées au-delà de la limite de solubilité de la solution solide Nb-(O), dénommée α

donc à l'équilibre ci-dessous



Si on suppose :

a) la solution Nb-(O) idéale,

b) Nb et NbO parfaitement purs et ordonnés, il est possible de déterminer les grandeurs thermodynamiques relatives à cet équilibre, qui obéit à la loi

$$L_{\text{Nb}} C_L = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Par identification avec l'expression (1), on obtient :

$$\Delta H = - (7600 \pm 200) \text{ cal.mole}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = - (7.4 \pm 0.4) \text{ cal.mole}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Ces résultats sont en très bon accord avec ceux de GEBHARDT et ROTHENBACHER [7], repris récemment par JEHN et FROMM [21] et ceux de NICKERSON et ALSTETTER [9]. Ils sont en bon accord avec ceux de BRYANT [6] (tableau V-5).

AUTEURS	$-\Delta S^\circ$ (cal.mole ⁻¹ .K ⁻¹)	$-\Delta H$ (cal.mole ⁻¹)
BRYANT [6]	+ 8,2	+ 8600
GEBHARDT [7]	+ 7,6	+ 7700
NICKERSON [9]	+ 7,8 ± 0,4	+ 8000 ± 300
Nos résultats	+ 7,4 ± 0,4	+ 7600 ± 200

TABLEAU V-5

Données thermodynamiques se rapportant à l'équilibre
 $\langle \text{Nb} \rangle + [\text{O}]_\alpha \rightleftharpoons \langle \text{NbO} \rangle$

Les valeurs données par TAYLOR et DOYLE [8] s'écartent de cet ensemble de résultats concordants, tandis que les données plus anciennes de SEYBOLT [3] et d'ELLIOTT [4] en divergent très sérieusement.

La méthode employée par SEYBOLT [3] (variation du paramètre de Nb-(O) avec la concentration) est, dans son principe, fine et précise : il n'empêche que ses résultats s'écartent fortement de ceux de GEBHARDT et ROTHENBACHER [7] qui ont employé la même méthode. Une explication possible est une erreur systématique, sur la mesure des quantités d'oxygène incorporées (on remarquera en effet qu'en divisant par deux les concentrations trouvées par SEYBOLT aux différentes températures on retrouve sensiblement les résultats concordants cités plus haut).

Les résultats d'ELLIOTT [4] correspondent à des valeurs de solubili-

tés limites nettement inférieures aux nôtres pour $T > 1670$ K ; pour $1670 > T > 1070$ K les écarts constatés sont explicables par les marges d'erreur respectives (figure V-6). Cet auteur effectuait ses mesures de solubilité sur des échantillons trempés de la température de l'expérience à l'ambiante. Comme nous l'avons noté plus haut, la précipitation d'oxyde est très rapide vers 1600 K pour une solution solide Nb-(O) sursaturée (une ou deux secondes). Or ELLIOTT précise qu'à la suite des expériences pratiquées à 1870 K et au-delà, son mode opératoire était tel qu'il lui fallait cinq secondes pour ramener ses échantillons de la température de travail à 1270 K : la vitesse de trempe est sans doute insuffisante pour éviter la précipitation d'oxyde NbO correspondant à l'appauvrissement de la solution solide. Ainsi, la configuration résultante observée à l'ambiante serait caractéristique d'une température d'équilibre inférieure à la température de travail : on peut noter en effet que les échantillons traités par ELLIOTT à 1670 K, 1870 K, 2070 K conduisent assez sensiblement à la même valeur expérimentale de la solubilité limite.

V-32 - RESULTATS OBTENUS DE 720 A 1000 K

Les limites de solubilité obtenues par oxydation progressive suivent la loi ② : $L_n C_L = - (0.15 \pm 0.40) + (1.8 \pm 0.5)/RT$. Comme on peut le constater en comparant les figures V-5 et V-6, les valeurs trouvées sont en assez bon accord avec les résultats de KOFSTAD et KJOLLESDAL [5] à 970 K et 870 K, mais divergent de ce que trouvent ces auteurs à 770 K. (Ces auteurs ne donnent que des valeurs du paramètre : nous en avons déduit les concentrations en employant la loi de variation du paramètre avec la concentration déterminée par GEBHARDT et ROTHENBACHER [7]).

Nos analyses aux rayons X, effectuées sur un échantillon unique traité à 800 K, montrent qu'au cours de l'oxydation progressive dans le présent domaine de température, les sous-oxydes côtoient le monoxyde.

Etant donné que la formation de NbO, seul, se solde par un palier de résistance électrique (figure V-2), une fois la solubilité limite dépassée, nous pourrions considérer que le décrochement progressif observé présentement (figure V-3) est lié à la présence des sous-oxydes NbOx et NbOz dont le caractère métallique [22] est connu.

La similitude de comportement de tous les échantillons traités en oxydation progressive (figure V-3 : même évolution de résistance électrique ; figure V-4 : même loi ② pour les solubilités limites), nous autorise à généraliser au domaine 720-1000 K les résultats de l'analyse aux rayons X effectuée à 800 K. Nous pouvons donc associer la loi ② à la présence des sous-oxydes NbOx et NbOz, en plus de NbO.

Les observations faites au cours de nos expériences complémentaires (figure V-5) nous amènent à conduire la discussion suivant trois domaines de température.

V-33 - RESULTATS OBTENUS DE 900 A 1000 K

A 1000 K, nous avons augmenté progressivement la teneur en oxygène d'un échantillon, au-delà de la solubilité limite donnée par la loi ② (environ 3 At % O), ce qui d'après le paragraphe précédent, s'est traduit par la formation de NbOx, NbOz, voire NbO. Aux environs de 7 At % O, on a observé la précipitation de l'oxyde NbO, la quantité restant en solution solide étant

compatible avec la loi ① (figure V-5, expérience a). On a donc simultanément appauvrissement de la solution solide sursaturée et disparition des sous-oxydes NbOx et NbOz au profit exclusif de NbO : les sous-oxydes apparaissent ainsi, dans ce domaine, comme des composés instables, qui sont les précurseurs de NbO et les responsables de la sursaturation.

L'instabilité de NbOx et NbOz au-dessus de 900 K est en parfait accord avec la littérature [23]. En outre, lors des expériences b (figure V-5 - augmentation progressive de la température) et c (figure V-5 - diminution progressive de la température) faites sur des solutions sursaturées, les concentrations limites obtenues sont compatibles avec la loi ①, tandis que NbO précipite, seul : les sous-oxydes ne sont donc précurseurs de NbO que dans le cas d'une oxydation directe.

L'ensemble des résultats montre que, de 900 à 1000 K, l'équilibre ② est métastable et que la configuration stable est régie par la loi ①.

V-34 - RESULTATS OBTENUS DE 810 A 900 K

La configuration régie par la loi ② est métastable : le passage à une situation stable se fait par précipitation de NbO, à partir d'une solution solide sursaturée (figure V-5, expérience b), sans précipitation de NbOx.

La présence de NbO dans le présent domaine de température est en accord avec la littérature [23]. La présence possible du sous-oxyde NbOz est compatible avec certains résultats de la littérature qui reste divisée sur le domaine de stabilité de ce composé : BOLLENRATH et PODDEY [24], en procédant sous 0,1 torr d'oxygène, en obtiennent à 770 K mais pas à 840 K et au-delà ; de son côté, NIEBUHR [23], le dit stable de 670 à 970 K. L'écart constaté entre les concentrations limites stables obtenues au cours des expériences b et c (figure V-5) et celles données par la loi ① peut se justifier par la présence du sous-oxyde NbOz : 900 K serait alors la limite supérieure du domaine de stabilité de ce sous-oxyde.

Remarquons cependant que cet écart peut aussi être attribué à une précipitation incomplète de NbO à partir de la solution solide sursaturée, du fait de recuits isothermes insuffisamment prolongés : il faut chauffer très longtemps aux basses températures pour atteindre une valeur apparemment stable de la résistivité : 2 jours à 1000 K, 10 jours à 810 K. (On considère que l'échantillon n'évolue plus lorsqu'un chauffage de 24 heures n'apporte aucun changement mesurable de la résistivité, cette dernière étant obtenue au millième près ; au-delà, leur évolution est si lente qu'on ne peut plus la démêler avec certitude des effets parasites de l'atmosphère résiduelle). Dans cette dernière hypothèse, la configuration stable serait régie par la loi ①, correspondant à l'équilibre $\langle \text{Nb} \rangle + [\text{O}] \rightleftharpoons \langle \text{NbO} \rangle$. Ne pouvant pas trancher entre ces deux possibilités, nous les avons représentés l'une et l'autre, en pointillé, sur la figure V-6.

V-35 - RESULTATS OBTENUS DE 720 A 810 K

La présence de NbO à 800 K est compatible avec les données de la littérature [23] : NbO a été observé dans des couches intermédiaires d'oxydation à partir de 720 K et sous forme de précipités aux joints de grains à partir de 670 K.

Les sous-oxydes NbOx et NbOz sont restés stables durant les chauffages sous vide, qui n'ont pas permis de les éliminer (pour $T < 810$ K). Aux erreurs expérimentales près, ce résultat est en accord avec les domaines d'existence donnés dans la littérature [23], soit 570 K - 770 K pour NbOx et 670 K - 970 K pour NbOz.

Ainsi donc, la sursaturation de la solution solide semble favorisée par la présence des sous-oxydes, comme nous l'avions déjà noté entre 900 et 1000 K. Elle est régie par la loi (2). La transition observée à 810 K peut s'expliquer pour le franchissement du domaine d'existence de NbOx que nous avons identifié uniquement pour $T < 810$ K. Il faut noter que, d'après nos résultats, cette transition n'est pas réversible (figure V-5, expérience c).

Remarques

1° - Il y a apparemment une contradiction entre les expériences a et b (figure V-5) : il faut aller jusque 7 At % d'oxygène pour constater la précipitation de NbO à 1000 K, tandis que 5 At % suffisent pour cela à 810 K. A 810 K tout l'oxygène peut être considéré comme étant en solution solide, l'échantillon ayant été préparé par oxydation directe à 1900 K où la limite de solubilité est au-delà de 5 At %. A 1000 K par contre, les 7 At % obtenus par oxydation progressive ne sont que partiellement en solution solide : seuls 2,8 At % sont en solution, le reste est sous forme de sous-oxydes dont nous avons estimé qu'ils favorisent la sursaturation.

2° - Il convient d'évaluer la quantité d'oxygène ségrégée sur les dislocations, en particulier dans les joints de grains. En effet, l'énergie de liaison de l'oxygène sur les dislocations étant de 0,5 électron-volt [25], les températures utilisées dans le présent travail ne permettent pas de considérer les dislocations (arrangées en joints de grains et en réseau de Frank) comme dénuées d'oxygène : dans une matrice contenant 1 % d'oxygène en solution intragranulaire, elles peuvent être considérées comme saturées aux températures inférieures à 700 K [25,26, 27] ; à 2000 K, la quantité piégée serait encore de l'ordre du dixième de celle correspondant à la saturation [27].

La quantité ségrégée est cependant toujours tout-à-fait négligeable devant la quantité correspondant à la solubilité limite C_L mesurée dans nos expériences, dont les valeurs absolues vont de 0,6 à 6 At %. En effet, pour des échantillons de taille moyenne de grains de 100 μ (Ann. II - Pl. AII-a), on peut évaluer à $4 \cdot 10^{-4}$ At % le rapport atomique d'oxygène $C_L(j)$ relatif à la contribution des joints, dont la surface, dans un modèle grossier ne faisant pas intervenir leur topographie réelle, peut-être considérée comme uniformément couverte d'une monocouche d'oxygène [27]. Pour les dislocations intragranulaires encore présentes après recristallisation - dont la densité N est communément de l'ordre de 10^4 à 10^6 cm^{-2} [28] -, le rapport atomique $C_L(d)$ relatif à l'oxygène présent sous forme de nuages de COTTREL - avec n atomes par longueur b de dislocation ($\vec{b}$ étant le vecteur de Burgers) - peut-être calculé par la formule suivante :

$$C_L(d) = N \times \frac{n}{b} / \frac{1}{b^3} = nNb^2$$

(N représente ici la longueur totale de ligne de dislocation par cm^3).

Sachant que $b = 2,86 \cdot 10^{-8}$ cm et que $n \sim 10$, on trouve $C_L(d) < 10^{-6}$ At % en majorant N à 10^6 cm^{-2} . Nous avons déterminé la valeur de n à partir de

la quantité maximale d'oxygène ségrégée (31.10^{-4} % en poids, correspondant à $C_L(d) = 2.10^{-2}$ At %) obtenue dans une matrice fortement écrouie ($N = 3.10^{11}$ cm⁻²) contenant 170.10^{-4} % d'oxygène en poids [25]. Etant donné que pour des matrices plus fortement chargées en oxygène qu'environ 150.10^{-4} % en poids, la quantité ségrégée sur les lignes de dislocation n'augmente plus [26], nous pouvons considérer que $n \sim 10$ correspond à des nuages de COTTREL pratiquement saturés en oxygène, en parfait accord avec la valeur $n \sim 5$ publiée très récemment [29].

Ainsi, $C_L(j)$ et $C_L(d)$ étant très inférieurs aux valeurs de C_L retenues dans ce travail, nous pouvons considérer que ces dernières sont bien uniquement relatives aux solubilités limites de l'oxygène dans le réseau du niobium.

Tout au long de ce travail nous estimerons donc que les dislocations ne retiennent qu'une quantité négligeable de soluté qui ne peut pas être, par elle-même, source d'hétérogénéité pour la solution solide. (En particulier l'hypothèse de l'homogénéité de la solution solide (paragraphe V-22) n'est pas contredite).

V-4 - CONCLUSION

A hautes températures ($T > 1000$ K), la solution solide saturée est en équilibre avec le monoxyde. Tant du point de vue du diagramme de phase, que des données thermodynamiques obtenues, ce travail est en accord avec plusieurs résultats convergents, rappelés sur le tableau V-5, qui donnent sans doute une bonne image de la réalité.

En dessous de 1000 K, apparaissent des sous-oxydes encore mal connus. Il est prouvé que la quantité d'oxygène en solution solide dépend alors de leur existence et de leur stabilité, conformément à l'idée de KOFSTAD [10] :

- de 900 K à 1000 K, NbOx et NbOz sont tous deux instables, mais semblent prélude, lors de l'oxydation directe, à la formation de NbO. Il en résulte que l'état obtenu, par oxydation progressive, est métastable.

- le même phénomène est observable entre 810 K et 900 K où NbOx est instable.

- de 720 K à 810 K, NbOx et NbOz sont tous deux stables, ce qui conduit à une solution solide sursaturée dont les limites de solubilité apparentes diffèrent fortement de celles observées à plus haute température.

Ayant de plus discuté l'homogénéité de la solution solide, nous pensons être maintenant à même de caractériser les substrats que nous sommes susceptibles de rencontrer, en particulier lors de l'étude cinétique.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R.A. PASTERNAK et B. EVANS
J. Electrochem. Soc., 1967, 114 (N° 5), 452
- 2 L.H. ROVNER, A. DROWART, F. DEGREVE et J. DROWART
1968 Contract AF 61 (052) - 700
- 3 A.U. SEYBOLT
Trans. AIME, 1954, 200, 774
- 4 R.P. ELLIOTT
Trans. Am. Soc. Metals, 1960, 52, 990
- 5 P. KOFSTAD et H. KJOLLESDAL
Trans. AIME, 1961, 221, 285
- 6 R.T. BRYANT
J. Less-Common Metals, 1962, 4, 62
- 7 E. GEBHARDT et R. ROTHENBACHER
Z. Metallkde, 1963, 54, 623
- 8 A. TAYLOR et N.J. DOYLE
J. Less-Common Metals, 1967, 13, 313
- 9 W. NICKERSON et C. ALSTETTER
Scripta Met. 1973, 7, 229
- 10 P. KOFSTAD
High-temperature oxidation of metals, J. Wiley (New-York) 1966
p. 211
- 11 E. FROMM
Z. Metallkde, 57 (1966) 540
- 12 J. WACH
Thèse Nancy (1965)
- 13 J.M. ABRAHAM, B. DEVIOT
J. Less-Common Metals, 1972, 29, 311
- 14 L. NORDHEIM
Ann. Phys. 9 (1931) 607
- 15 N. TERAOKA
Jap. J. App. Phys., 1963, 2, 156
- 16 P.E. BLACKBURN
J. Electrochem. Soc., 1962, 109, 1142
- 17 G. BRAUER, H. MULLER et G. KUHNER
J. Less-Common Metals, 1962, 4, 533

- 18 M.W. SHAFER et R. ROY
Z. Krist., 1958, 110, 241
- 19 R. NORIN
Acta Chem. Scand., 1966, 20, 871
- 20 D. MOLLIMARD, J. BARDOLLE, D. SIMON, C. PERRIN et G. DALIBARD
Revue de Physique Appliquée, 1970, 5, 599
- 21 H. JEHN et E. FROMM
Metall, 1972, 26, 1007
- 22 S. STEEB et J. RENNER
Metall, 1967, 21, 93
- 23 J. NIEBUHR
J. Less-Common Metals, 1966, 11, 191
- 24 F. BOLLENRATH et P. PODDEY
Metall, 1968, 22, 702
- 25 B. HOUSSIN, J.F. FRIES, G. CIZERON et P. LACOMBE
J. Less-Common Metals 1973, 32, 137
- 26 P. MAZOT
Acta Met. 1973, 21, 943
- 27 R.A. SWALIN
Thermodynamics of Solids, John Wiley and Sons, New-York, 5ème
Edition, 1970, page 242
- 28 J. FRIEDEL
Dislocations, Pergamon Press, Oxford, 1964, pages 211 et 299
- 29 A. LARERE
Doctorat de Spécialité, Université Paris-Sud, Centre d'Orsay,
27 Juin 1973

CHAPITRE VI

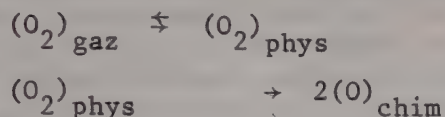
CHIMISORPTION DE L'OXYGENE ET DE LA VAPEUR D'EAU

ET TAUX DE RECOUVREMENT RAPPORTES A LA

CONCENTRATION VOLUMIQUE

Après l'étude de la solution solide niobium-oxygène, l'idée directrice de ce travail nous conduit à observer l'évolution parallèle du taux de couverture de la surface de l'échantillon et les liens existant entre les deux domaines.

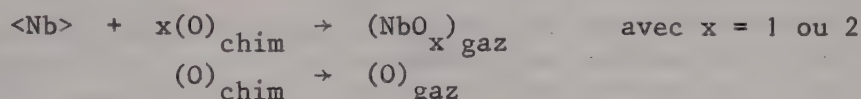
Le schéma du mécanisme de l'interaction de l'oxygène gazeux avec la solution solide niobium-oxygène est très classique [1-4]. Le premier stade est celui de la chimisorption :



L'oxygène chimisorbé est alors en équilibre avec l'oxygène dissous (v et σ sont respectivement les sites volumiques et superficiels) :



A température élevée cet oxygène peut se désorber sous forme d'oxydes NbO et NbO_2 (cf chapitre VII) et même, d'après ROVNER, A. DROWART, DEGREVE et J. DROWART [5] sous forme d'oxygène libre :



Ce phénomène devient appréciable à partir de 1700 K, dans le domaine de pression que nous étudions : le calcul fait au paragraphe V-13 (à l'aide de la formule de FROMM [6]) le mettait en évidence. Nous le confirmerons CHAPITRE VII. Désireux d'étudier uniquement la chimisorption en relation avec les concentrations volumiques et superficielles, nous ne dépasserons pas 1700 K.

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que la solution solide se comporte fort différemment, que l'on se place en-dessous ou au-dessus de 1000 K. PASTERNAK et EVANS [2] ont relevé des transitions dans le mode d'évolution des rendements de décomposition par choc : à 800 K sous 3.10^{-6} torr d'oxygène et à plus haute température sous des pressions plus élevées. En relativement bon accord avec ces auteurs, MOLLIMARD, BARDOLLE, SIMON, PERRIN et DALIBARD [7-9] en situent une à 900 K sous 6.10^{-5} torr. Au-dessus de ces températures, la solution solide $Nb-(O)$ est bien définie - dans son existence et ses limites - et la chimisorption est réputée être le phénomène limitateur du mécanisme d'incorporation de l'oxygène [2,10-15] : les réactions qui composent les équilibres de répartition sont alors rapides, et ceux-ci sont donc satisfaits.

En conséquence, c'est dans ce domaine que nous étudierons la chimisorption de l'oxygène et de la vapeur d'eau, puis les phénomènes de répartition, en ne dépassant pas 1700 K pour éviter l'évaporation et en ne des-

cependant pas en dessous de 1000 K, où substrats et réactivités marquent des transitions très nettes.

VI-1 - RESULTATS

Nous recueillons ici des données superficielles : rendement de décomposition par choc et recouvrement, en les rapportant à la concentration volumique.

VI-11 - RENDEMENTS DE DECOMPOSITION PAR CHOC

Les variations des rendements de décomposition par choc de l'oxygène - bO_2 - et de la vapeur d'eau - bH_2O - sont portés figures VI-1 et VI-2, la température étant comprise entre 1000 et 1700 K et les pressions d'étude allant de $2 \cdot 10^{-8}$ à 10^{-5} torr. Les expériences ont été conduites dans l'enceinte A : les concentrations volumiques ont été déduites des mesures de résistance électrique des échantillons. A plusieurs reprises, nous avons utilisé deux pressions différentes à une même température ; le rendement est indépendant de la pression : la chimisorption est donc le processus déterminant du phénomène d'incorporation d'oxygène. Remarquons que les rendements initiaux relatifs à la chimisorption de la vapeur d'eau sont difficiles à mesurer : en effet, après la mise en température de l'échantillon, la stabilisation de la pression est très lente.

D'autre part, vapeur d'eau et oxygène ont été introduits simultanément dans l'enceinte : la réactivité de ces deux gaz est alors la même que s'ils étaient seuls (figure VI-3), aux erreurs expérimentales près.

VI-12 - EVOLUTION DES TAUX DE RECOUVREMENT

Nous avons mesuré les recouvrements (assimilés aux signaux Auger : cf paragraphe IV-5) en fonction de la température et ce, à diverses concentrations. Il importe de relever les pics Auger à la température d'expérience car, lorsque l'on passe de celle-ci à la température ambiante, le signal Auger de l'oxygène croît plus ou moins fortement suivant le taux de couverture, mais de manière instantanée (en restant cependant dans les limites décrites au paragraphe IV-53).

Les concentrations ne peuvent pas être calculées ici à l'aide des mesures de résistance électrique (cf paragraphe III-14). On a donc évalué, grâce au spectromètre de masse, en unités arbitraires, les quantités incorporées dans l'échantillon dont nous avons repéré les solubilités limites en notant le moment où des plages brillantes d'oxyde sont apparues dans l'optique du pyromètre (cf Annexe II). Cette opération ayant été pratiquée aux environs de 5 At%, l'erreur relative ainsi commise est inférieure à 10 % (erreur absolue $< 0,5$ At%).

Les variations de θ , relevées à concentrations constantes, sont tracées figure VI-4 en fonction de l'inverse de la température (cf paragraphe IV-52 et figure IV-2). On a pris $\theta = 1$ à la concentration limite. La figure VI-5 représente les isothermes liant les taux de couverture aux concentrations. Sur ce dernier graphique, on remarque qu'à de très faibles valeurs de la concentration correspondent des recouvrements relativement importants : c'est sans doute pourquoi il est difficile d'obtenir une surface "propre" de niobium [16].

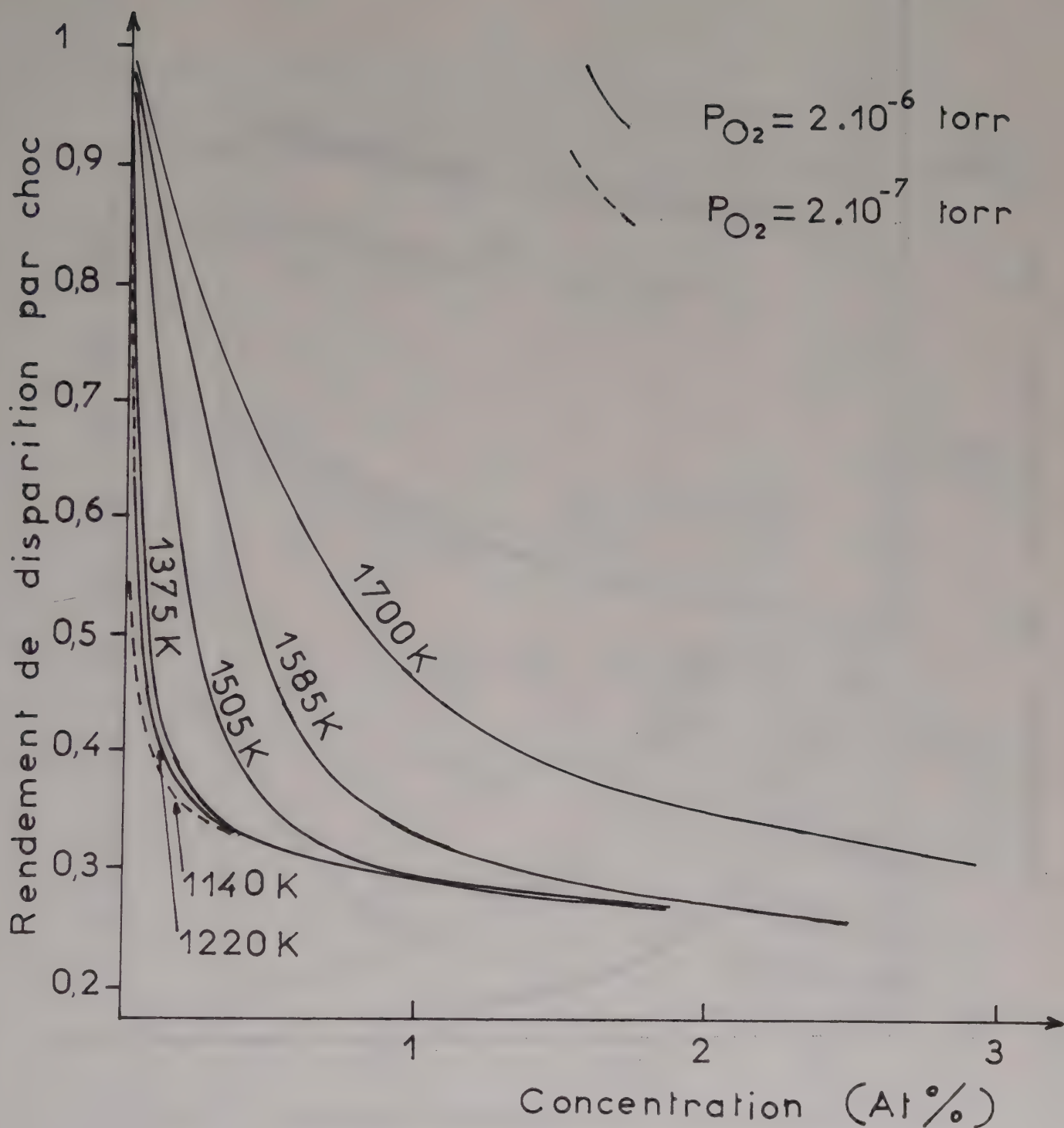


Figure VI-1 - Rendements de disparition par choc de l'oxygène sur la solution solide niobium-oxygène, en fonction de la concentration

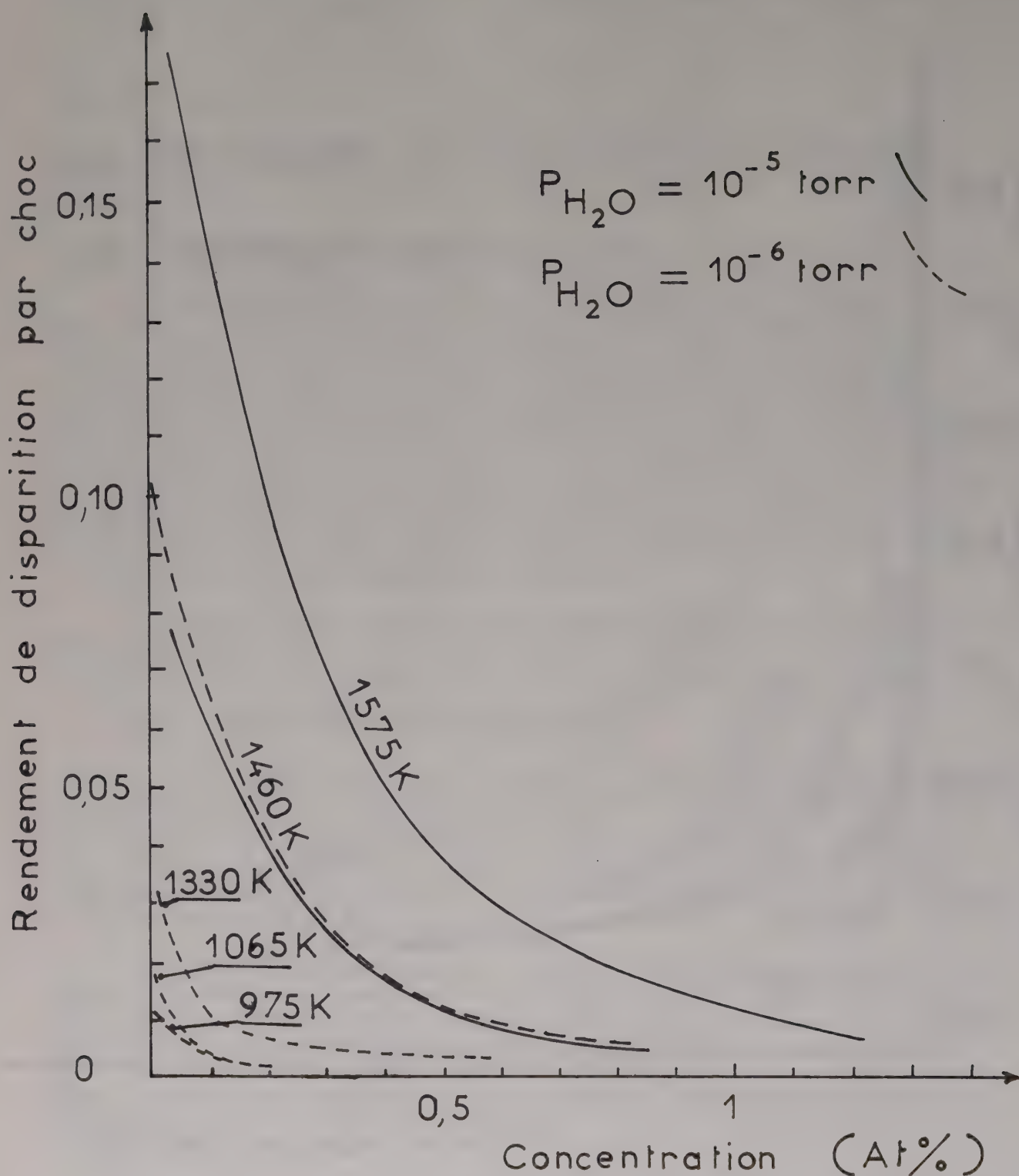


Figure VI-2 - Rendements de disparition par choc de la vapeur d'eau sur la solution solide niobium-oxygène, en fonction de la concentration

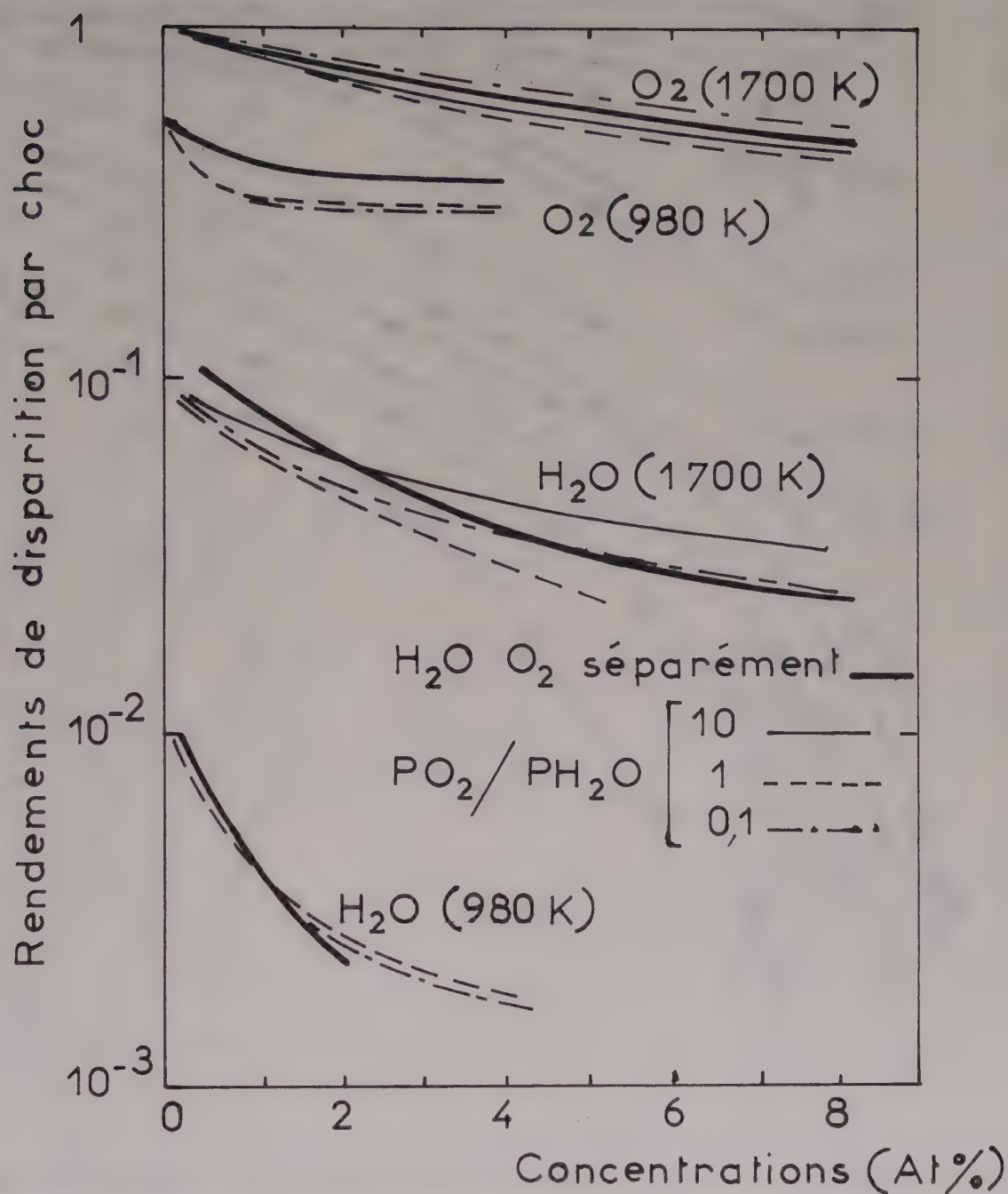


Figure VI-3 - Rendements de disparition par choc de l'oxygène et de la vapeur d'eau introduits simultanément dans le réacteur

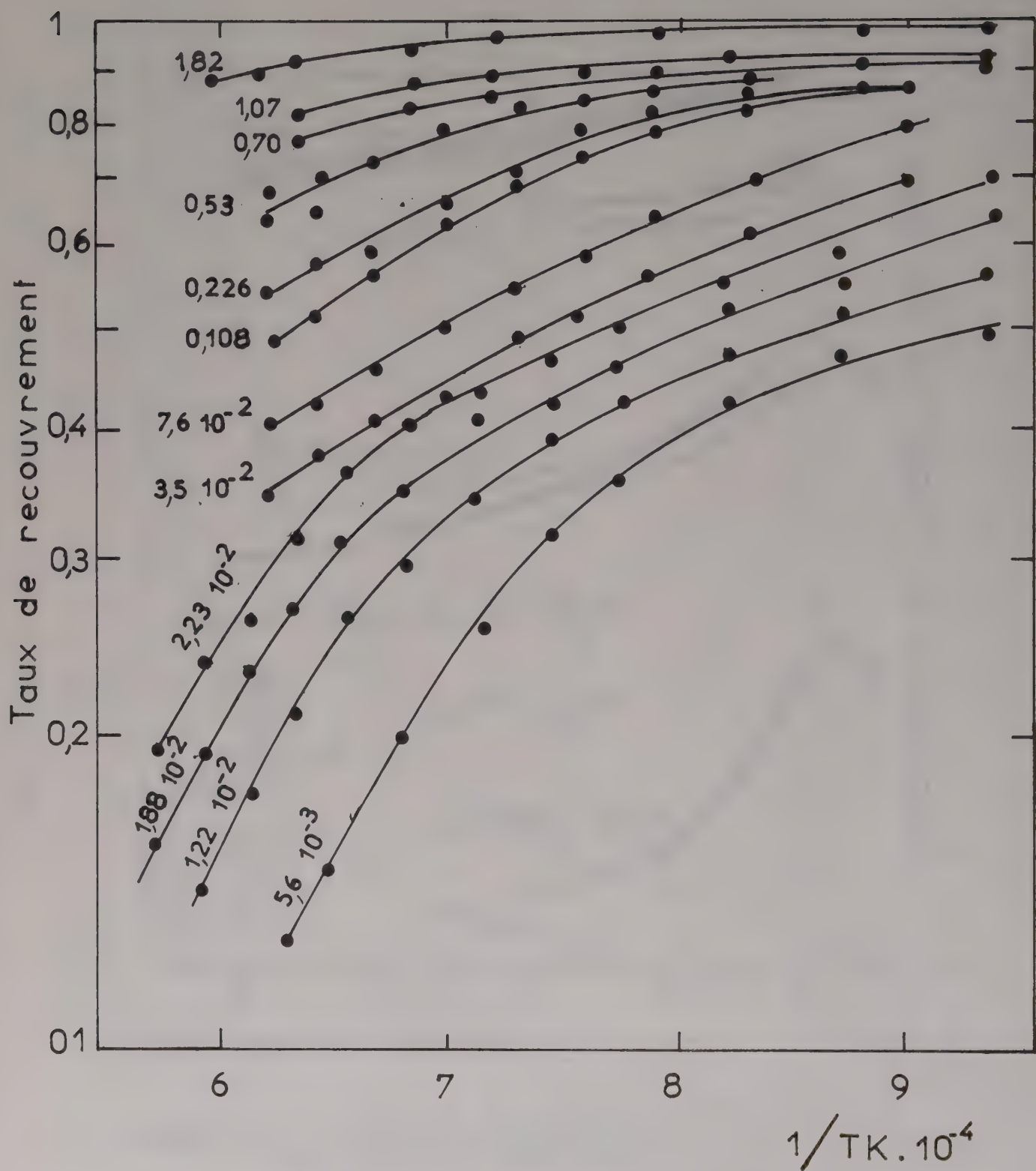


Figure VI-4 - Taux de recouvrements superficiels

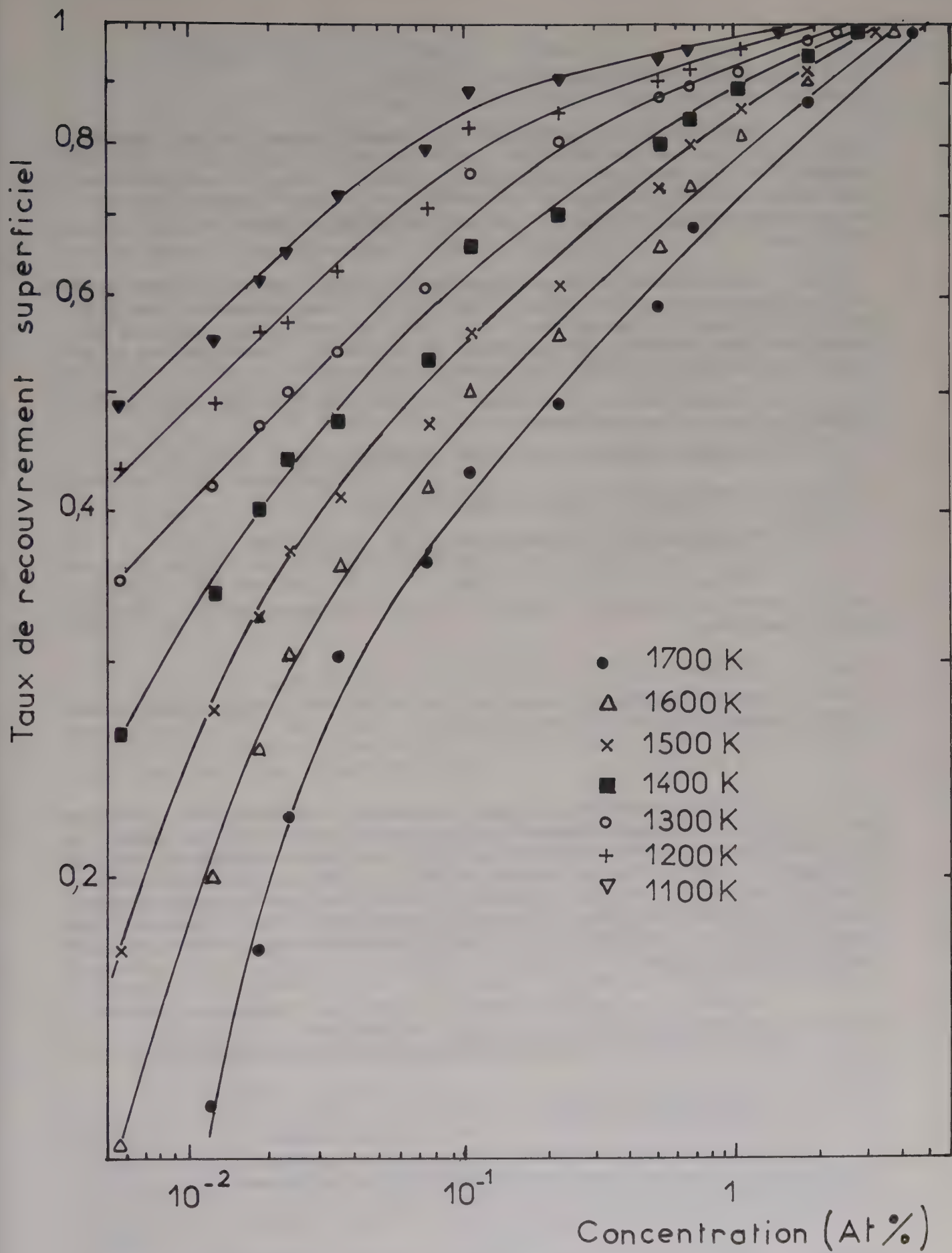


Figure VI-5 - Isothermes liant les taux de recouvrement superficiels aux concentrations volumiques

VI-2 - MECANISME DE CHIMISORPTION DE L'OXYGENE

Les évolutions du rendement de disparition par choc de l'oxygène - soit b_{O_2} - qui sont représentées sur la figure VI-1 sont tout à fait semblables à ce que rapportent PASTERNAK et EVANS [2] : b_{O_2} qui est initialement voisin de l'unité, décroît en fonction de la concentration pour atteindre une valeur limite de 0,2 suivant PASTERNAK et EVANS, de 0,25-0,3 selon nous.

Ces dernières valeurs correspondent au recouvrement maximum atteint aux températures où nous opérons, c'est à dire au recouvrement obtenu à la solubilité limite (cf paragraphe IV-52). Pour les expliquer deux types de mécanismes sont a priori envisageables, si l'on fait l'hypothèse que la chimisorption ne peut pas avoir lieu sur un site occupé :

1°) la formation d'un précurseur physisorbé sur les sites occupés, qui pourrait migrer et se chimisorber.

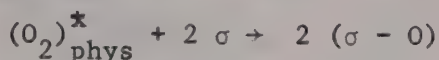
2°) la chimisorption sur des sites supplémentaires.

VI-21 - PHYSISORPTION SUR LES SITES OCCUPES

L'oxygène peut se physisorber sur un site occupé :



puis se désorber ou migrer - jouant le rôle de précurseur mobile : $(O_2)_{\text{phys}}^*$ - et se chimisorber :



BURTON, CARRERA et FRANK [17] ont calculé le nombre moyen ($\bar{m}$) de sauts au hasard d'une molécule physisorbée :

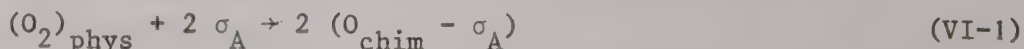
$$\bar{m} = \exp \frac{E_p - E_d}{RT}$$

E_p et E_d sont respectivement la chaleur de formation du précurseur et sa chaleur de diffusion superficielle. Leur différence est de l'ordre de quelques kilocalories. Par exemple, si $E_p - E_d = 3 \text{ kcal}$, on comptera un peu plus de 4 sauts à 1000 K et un peu plus de 2 sauts à 1700 K. C'est très peu si l'on considère que la surface présente quelques pour cent de sites libres (dans les limites d'existence du composé bidimensionnel qui la couvre) : par exemple, à 2 % de sites libres, il faudrait que $\bar{m}$ soit de plusieurs dizaines pour que l'on atteigne $b = 0,2$ [18].

De plus, si ce mécanisme était correct, les rendements limites devraient présenter une énergie d'activation négative : or ce n'est pas le cas, ces rendements n'étant apparemment pas activés (figure VI-1 et [2]).

VI-22 - ADSORPTION DIRECTE

Après PASTERNAK et EVANS [2], on peut considérer qu'il existe deux types de sites ou plutôt que la partie libre de la surface comporte une catégorie de sites (A) :



et que la partie couverte fait apparaître une autre catégorie (B), soit, en supposant que l'adsorbat est mobile et uniformément réparti à la surface :

$$(O_2)_{\text{phys}} + \sigma_A + \sigma_B \rightarrow O_{\text{chim}} - \sigma_A + O_{\text{chim}} - \sigma_B \quad (\text{VI-2})$$

$$(O_2)_{\text{phys}} + 2\sigma_B \rightarrow 2(O_{\text{chim}} - \sigma_B) \quad (\text{VI-3})$$

les sites B sont supposés beaucoup moins énergétiques que les sites A :

$$(O_{\text{chim}} - \sigma_B) + \sigma_A \rightarrow (O_{\text{chim}} - \sigma_A) + \sigma_B \quad (\text{VI-4})$$

dont on considère que le recouvrement est en équilibre avec la concentration en volume, réputée homogène (cf paragraphe V-22) :

$$(O_{\text{chim}} - \sigma_A) + v \rightleftharpoons (O_{\text{diss}} - v) + \sigma_A \quad (\text{VI-5})$$

L'écriture du rendement de disparition par choc b_{O_2} découle des réactions (VI-1,2 et 3). Si α est le coefficient de collage sur la surface nue et β la probabilité pour qu'un site occupé soit "efficace", on a :

$$b_{O_2} = \alpha(1-\theta)^2 + \alpha\beta(1-\theta)\theta + \beta(1-\theta)\theta + \beta^2\theta^2$$

Supposons que le rendement initial est un (cela sera vérifié a posteriori au paragraphe VI-23). On a :

$$b_{O_2} = [1-(1-\beta)\theta]^2 \quad (\text{VI-6})$$

La valeur limite du rendement étant de 0,25 - moyenne entre nos résultats et ceux de PASTERNAK et EVANS [2] - on doit prendre $\beta = 0,5$. L'équation VI-6 devient :

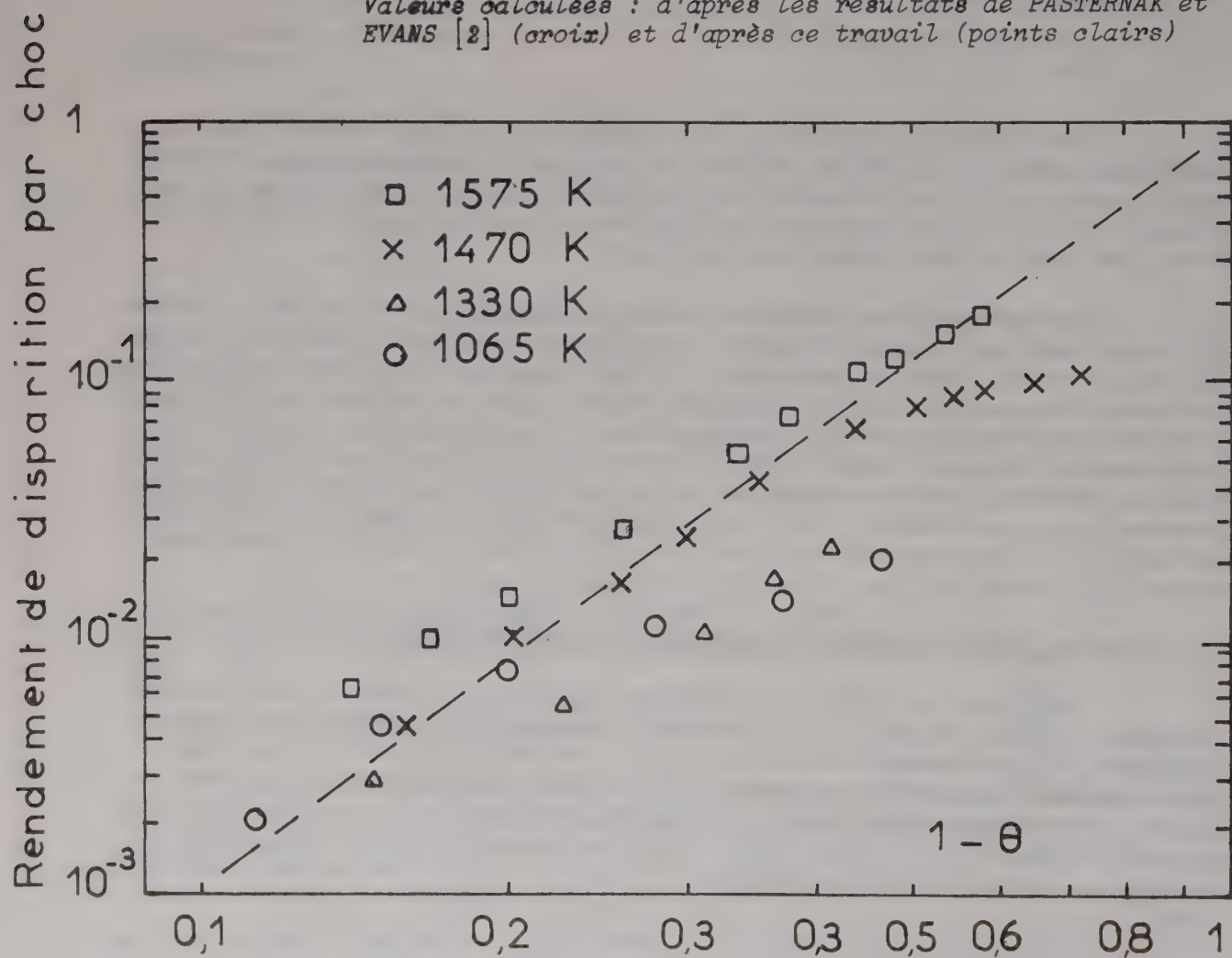
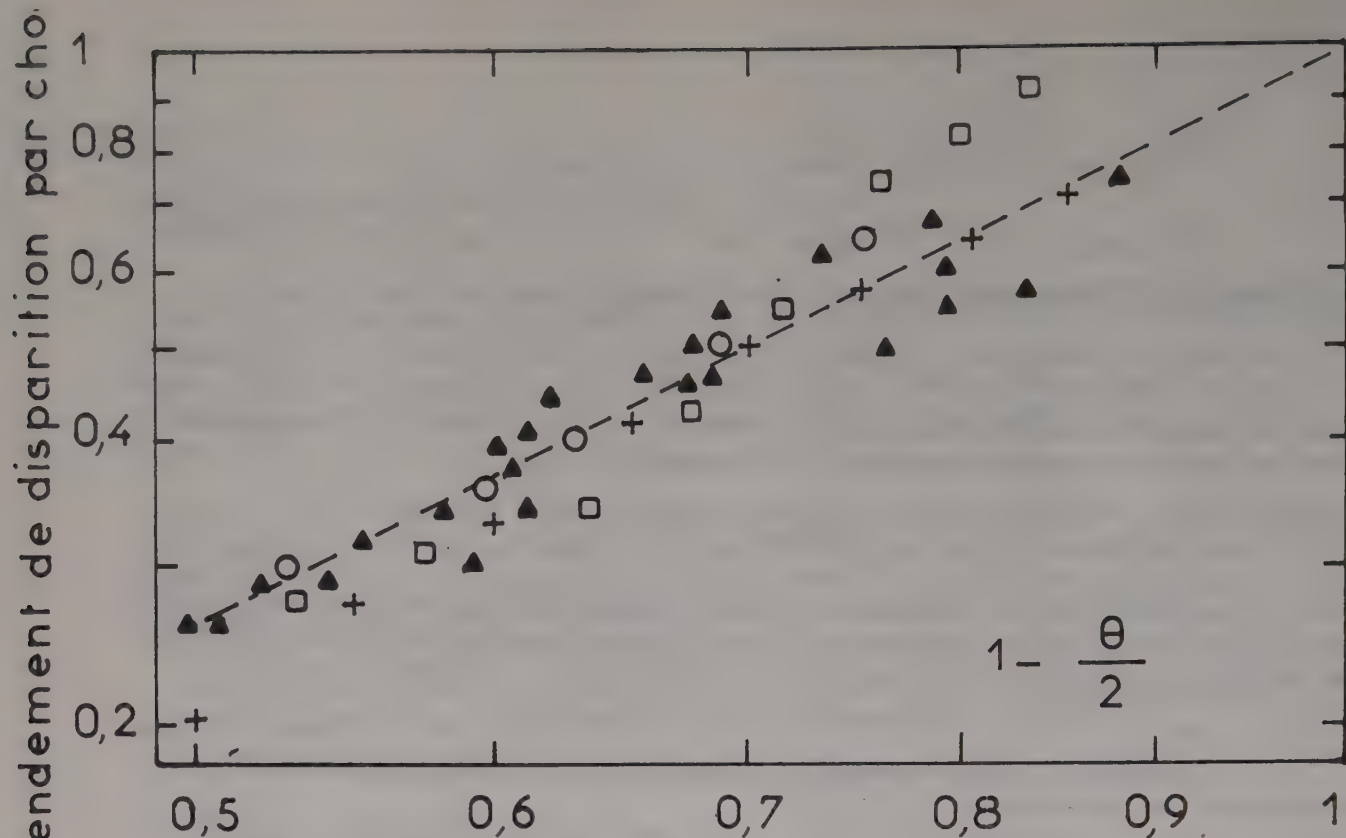
$$b_{O_2} = (1 - \frac{\theta}{2})^2 \quad (\text{VI-7})$$

Sur la figure VI-6, b_{O_2} est rapporté à $1-(\theta/2)$, en échelles logarithmiques. (On a utilisé les valeurs de b_{O_2} et de θ relevées simultanément dans l'enceinte D). Aux erreurs expérimentales près on constate que la relation (VI-7) est vérifiée, et ce à différentes températures (la chimisorption n'est donc effectivement pas activée).

Considérons les variations de b_{O_2} trouvées par PASTERNAK et EVANS [2] d'une part et par nous d'autre part (figure VI-1). A l'aide des isothermes de la figure VI-5, on peut déduire les recouvrements correspondants aux concentrations volumiques : on a porté figure VI-6 les valeurs de b_{O_2} données en fonction des $(1-(\theta/2))$ ainsi obtenus. L'accord des résultats de PASTERNAK et EVANS [2] avec le modèle $b_{O_2}=(1-(\theta/2))^2$ est excellent. Par contre, aux faibles recouvrements, nos résultats conduisent à des valeurs plus élevées que ce que prévoit la relation théorique VI-7. Une discussion sur la valeur du rendement initial -soit b_{O_2} - va nous permettre d'expliquer cela.

VI-23 - VALEUR INITIALE DU RENDEMENT DE DECOMPOSITION PAR CHOC

PASTERNAK et EVANS [2] évaluent b_{O_2} à 0,7, quelque soit la température. FARRELL et alii [4] l'estiment voisin de l'unité. D'après nos résultats, il est compris entre 0,6 et 1 ; en fait l'évolution initiale étant rapide, elle peut être masquée si la pression de travail est trop élevée : on le constate à 1220 K où b_{O_2} mesuré est de 0,7 sous 2.10^{-7} torr et de 0,94 sous 2.10^{-8} torr (soit alors pratiquement ce que nous obtenons à 1700 K). On peut donc considérer b_{O_2} comme constant. Sa valeur reste à fixer.



La valeur expérimentale que nous trouvons, soit un, nous paraît fausse. Ainsi, ne serait-ce qu'en stabilisant une pression dans l'enceinte on ne peut obtenir initialement qu'une valeur de rendement inférieure à bo_2 et, en tous cas, à un. Donc, aucune de nos mesures ne nous permet d'affirmer que bo_2 est unitaire : nos résultats sont sans doute entachés d'une erreur et n'infirment pas la validité de l'expression $bo_2 = [1 - (\theta/2)]^2$

Précisément, la concordance de cette relation avec diverses données expérimentales, aux recouvrements moyens et élevés, nous permet de postuler qu'elle est correcte aux bas recouvrements et que en particulier bo_2 est égal à l'unité : nous en avons fait l'hypothèse au paragraphe précédent. Elle se justifie a posteriori.

VI-24 - NATURE DES SITES A et B

Le coefficient $\beta=0,5$ (paragraphe VI-22) signifie qu'une molécule qui vient frapper la partie couverte de la surface a une chance sur deux de s'y physisorber donc de trouver un "site libre" et la même probabilité d'en trouver un autre, voisin. Ce peut être un hasard, mais tout se passe comme si à chaque site occupé en correspondait un autre libre, ou, plus précisément, comme si à chaque atome métallique superficiel s'attachaient deux sites de chimisorption, puisque le composé bidimensionnel formé à la solubilité limite, au-dessus de 1000 K, est NbO (paragraphe IV-53).

De tels sites peuvent exister puisqu'aux basses températures il y a formation de NbO₂ superficiel. Mais comment apparaissent-ils ? On peut reprendre l'idée de BENARD [19] et remarquer que les plans {110}Nb et {111} (par exemple) présentent deux sites triangulaires par atome métallique. Mais, comme cet auteur l'a constaté dans le cas où la chimisorption de l'oxygène sur la face (111) du cuivre, si on considère que l'oxygène est sous forme d'ions O²⁻ de rayon 1,33 Å (contre 1,65 Å pour le métal), seul un site sur deux peut être occupé, pour des raisons d'encombrement. C'est estimer que les atomes métalliques superficiels ont la même densité que ceux du volume : FARRELL et STRONGIN [20] proposent un schéma de recouvrement d'une surface (110)Nb par (110)NbO où apparaît environ un atome de niobium superficiel pour deux atomes de niobium du substrat : d'un point de vue géométrique, l'existence de deux sites "accessibles" est alors possible.

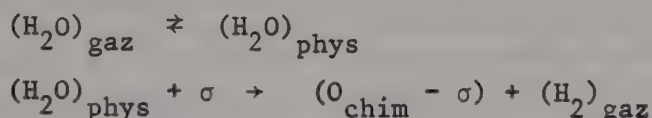
Certains plans, comme {110}Nb ne semblent pas a priori se prêter à cette hypothèse puisqu'ils ne présentent qu'un site libre par atome métallique. On peut alors envisager que des reconstructions superficielles, très fréquentes sur le niobium (cf Annexe I), remédient à cela. Il est très curieux de noter que sur le tantale -métal très proche du niobium quant à sa structure cristalline et quant aux interactions avec l'oxygène et la vapeur d'eau [21,22] - TARDIF [21] a observé qu'aux températures moyennes, en présence de vapeur d'eau sous basse pression, le plan {100} se strie de façon à faire apparaître les plans {110} en surface.

Il est bien entendu possible de postuler que la chimisorption se produit directement sur les sites occupés. Cependant l'explication que nous venons de développer est plausible, d'autant plus que la structure superficielle qu'elle suppose - où chaque atome correspond à deux sites libres - existe réellement à basse température où la surface est couverte de NbO₂.

Le mécanisme proposé rend correctement compte des résultats relatifs à la chimisorption de l'oxygène. Son application à la chimisorption d'un composé oxygéné - la vapeur d'eau - risque de le soumettre à plus rude épreuve.

D'une valeur initiale comprise entre 0,25 et 10^{-2} , les rendements de décomposition par choc b_{H_2O} tendent vers une limite de l'ordre de quelques 10^{-3} lorsque la concentration volumique de la solution solide niobium-oxygène augmente (figure VI-3). Les réactivités respectives de l'oxygène et de la vapeur d'eau sur ce substrat sont donc fort différentes, bien que présentant des variations qualitativement similaires : il suffit, pour s'en convaincre, de comparer les figures VI-2 et VI-3.

Quelles sont les ressemblances et les différences entre ces deux mécanismes ? Le résultat final est le même : l'oxygène est incorporé dans l'échantillon, l'hydrogène apparaissant sous forme moléculaire dans la phase gazeuse. Le schéma réactionnel suivant rend compte de ce bilan global :



Les écarts constatés peuvent donc provenir, soit des états de la surface, soit des structures respectives des molécules de ces deux gaz.

Introduits simultanément, oxygène et vapeur d'eau se comportent l'un et l'autre comme s'ils étaient seuls (figure VI-4) : leurs chimisorptions conduisent donc respectivement aux mêmes états de surface de l'échantillon. Autrement dit, dans le cas de la vapeur d'eau, le recouvrement est uniquement le fait de l'oxygène et il est régi par les mêmes lois d'équilibre surface-volume. Toutes les différences observées proviendraient donc des structures moléculaires des deux espèces et de leurs modes respectifs d'adsorption.

D'une discussion fondée sur les implications du modèle de PASTERNAK et EVANS [2], nous avons conclu que la vapeur d'eau pourrait se chimisorber dissociativement en trois sites voisins distincts [23] au lieu de deux comme l'oxygène. Si l'on retient cette hypothèse, on est conduit à l'expression suivante du rendement de décomposition par choc de la vapeur d'eau - b_{H_2O} - sur la solution solide Nb-(O) (par analogie avec l'expression VI-6) :

$$b_{H_2O} = \alpha'(1-\theta)^3 + 2\alpha'(1-\theta)^2\beta'\theta + \beta'\theta(1-\theta)^2 + \alpha'(1-\theta)\beta'\theta^2 + 2\beta'\theta^2(1-\theta) + \beta'^3\theta^3 \quad (\text{VI-8})$$

b_{H_2O} tendant vers β'^3 lorsque θ tend vers l'unité, β' est au plus de l'ordre de 10^{-1} . Donc, aux recouvrements faibles et moyens, on doit avoir :

$$b_{H_2O} \simeq \alpha'^3 (1-\theta)^3 \quad (\text{VI-9})$$

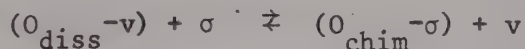
En combinant les données de la figure VI-2 à celles de la figure VI-5, on a rapporté b_{H_2O} à $1-\theta$ (figure VI-7). Aux recouvrements moyens la relation VI-9 est satisfaite en prenant $\alpha'=1$, donc si le rendement initial de la vapeur est égal à un comme dans le cas de l'oxygène. Compte-tenu des erreurs expérimentales, il nous est impossible de déterminer β' : lorsque

b_{H_2O} est de l'ordre de quelques 10^{-3} ($\theta > 0,8$), la somme des termes contenant β' dans l'expression VI-8 est comprise dans les limites de l'erreur (2 ou $3 \cdot 10^{-3}$). Nous ne pouvons donc que confirmer l'estimation faite : $\beta' < 0,1$.

Curieusement, c'est aux faibles recouvrements que les résultats expérimentaux divergent de la relation VI-9 (figure VI-7) : c'est pourtant le domaine où elle est le mieux justifiée. Or, l'écart devient appréciable pour des valeurs du recouvrement correspondant à $6 \cdot 10^{-2}$ - 10^{-1} At% ; à ces faibles teneurs les résultats risquent d'être grandement faussés, de nombreuses erreurs étant commises sur la mesure des concentrations et des rendements (par l'adsorption au cours de la stabilisation préalable de la pression (paragraphe VI-31), par le reliquat de dégazage, à cause de la lenteur de la mise en pression du réacteur après l'établissement de la température de travail (paragraphe VI-21)). L'expression VI-8 et sa forme simplifiée VI-9 sont donc probablement correctes, mais seules des mesures beaucoup plus fines permettraient d'éclairer ce point.

VI-4 - CONSTANCE DE TRANSFERT SURFACE-VOLUME

La chimisorption étant le phénomène déterminant de l'incorporation de l'oxygène dans la solution solide Nb-(O) (paragraphe VI-11), les processus de répartition ont été estimés rapides et nous avons postulé que les atomes d'oxygène dissous sont en équilibre avec les atomes d'oxygène adsorbés, à chaque instant (paragraphe VI-22, réaction VI-5) :



Cette hypothèse nous a permis d'étudier la chimisorption aussi bien en fonction de la concentration que du recouvrement, suivant la température. Pour compléter l'image que nous avons de la solution solide Nb-(O) dans le domaine expérimental considéré ici, nous allons maintenant établir la relation existant entre la concentration, le recouvrement et la température, c'est à dire calculer la constante de l'équilibre VI-5.

VI-41 - CALCUL THEORIQUE

En prenant comme potentiels chimiques de référence η ceux des espèces adsorbées ou dissoutes aux concentrations maximales, $C=C_L$, $\theta=1$, et ceux du métal pur pour les sites libres, on peut écrire les potentiels chimiques μ_i des différents participants de la réaction VI-5 :

$$\begin{aligned} \mu_{\sigma O} &= \eta_{\sigma O}^{\theta=1} + RT \ln \gamma_{\sigma O}^{\theta} \\ \mu_v &= \eta_v^{C=O} + RT \ln \left(1 - \frac{C}{C_L}\right) \\ \mu_{vO} &= \eta_{vO}^{C_L} + RT \ln \frac{C}{C_L} \\ \mu_{\sigma} &= \eta_{\sigma}^{\theta=0} + RT \ln \gamma_{\sigma} (1-\theta) \end{aligned} \tag{VI-10}$$

Au-dessus de 1000 K, la concentration limite de la solution solide Nb-(O) décrit une droite sur un diagramme de Clapeyron (paragraphe V-22 ; figure V-4, $T > 1000$ K) ; c'est la preuve que la solution solide obéit à la

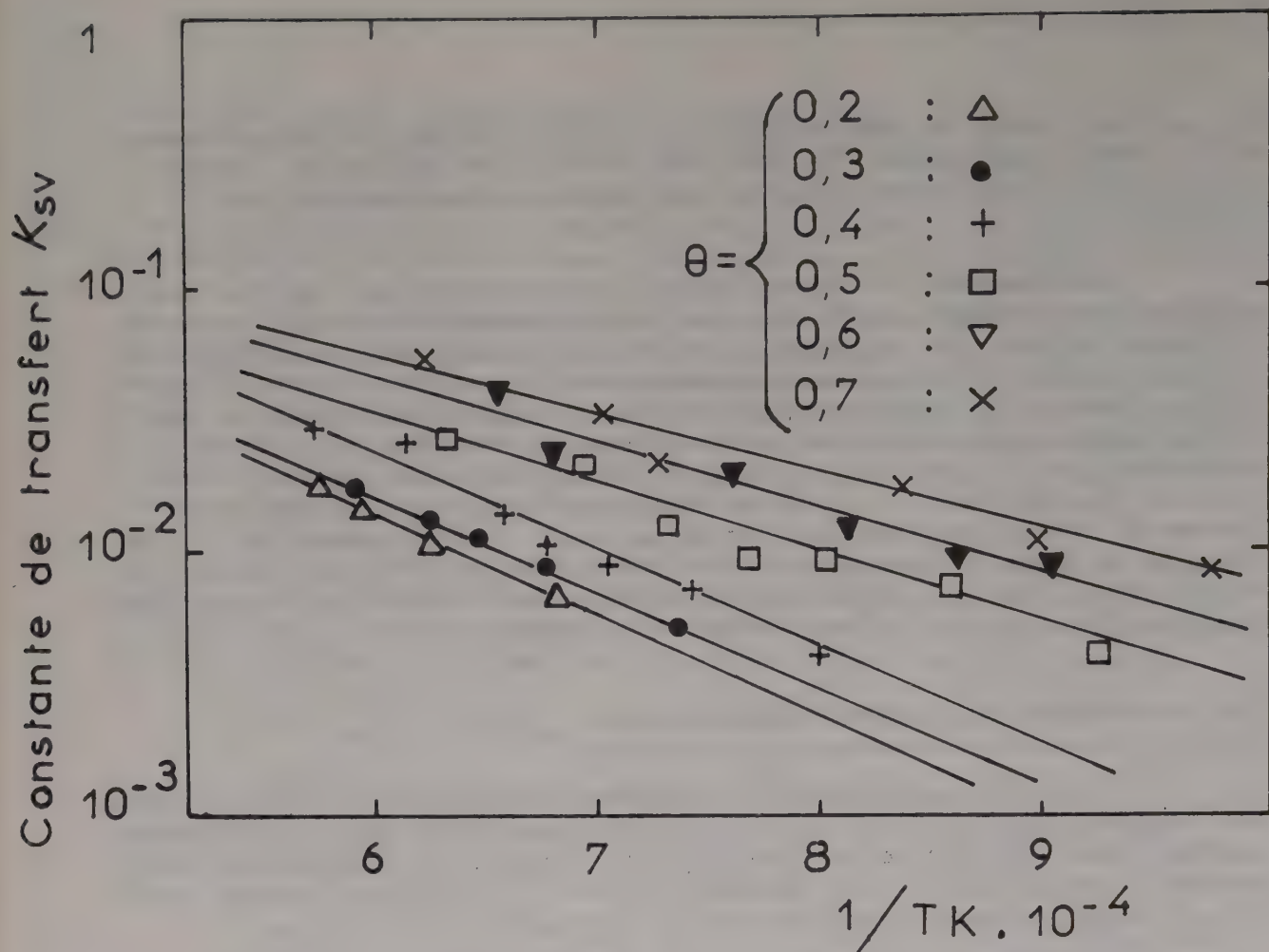


Figure VI-8 - Valeurs isostères de la constante de transfert surface-volume K_{sv}

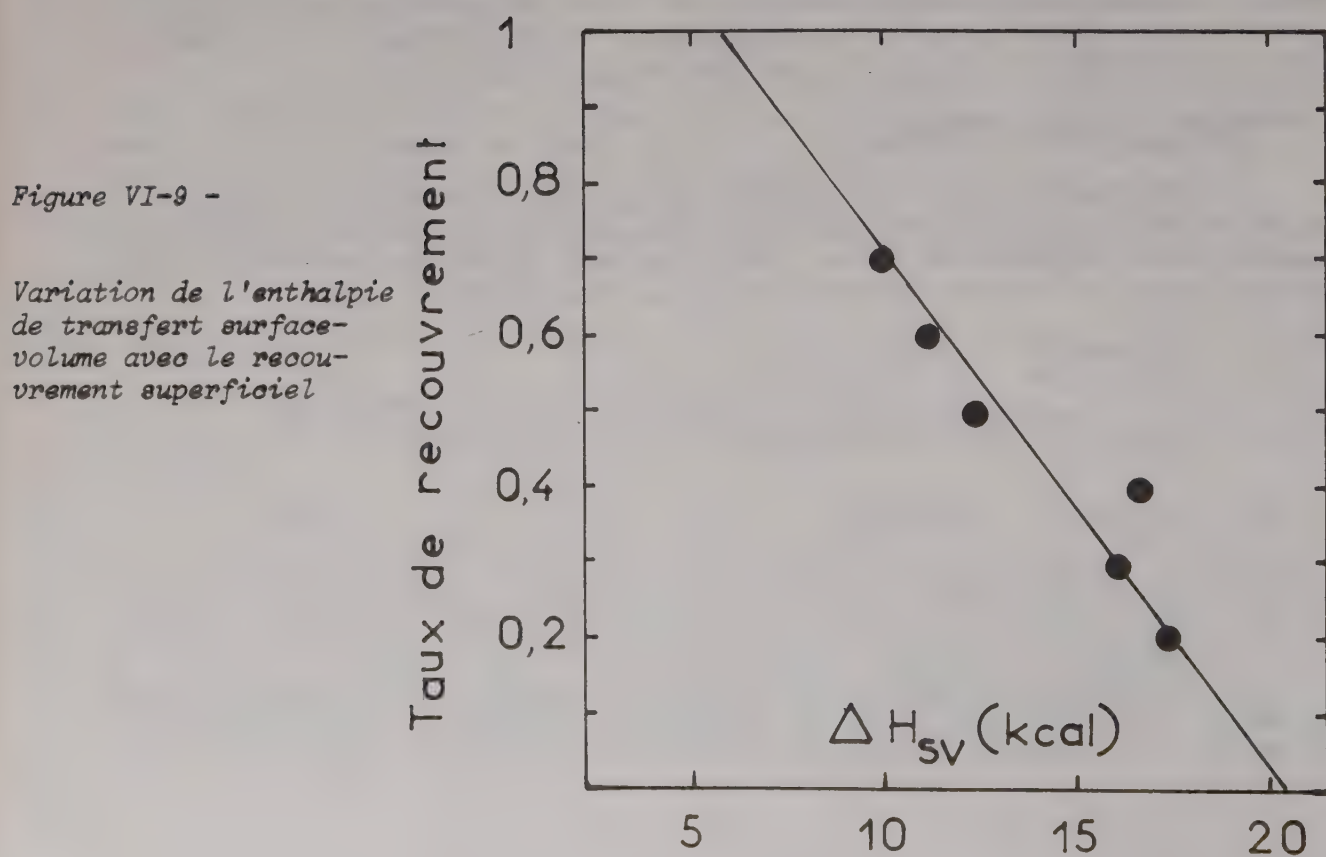


Figure VI-9 -

Variation de l'enthalpie de transfert surface-volume avec le recouvrement superficiel

loi de HENRY [24] et que, en première approximation, il n'y a pas d'interaction entre atomes d'oxygène dissous : le coefficient d'activité des espèces volumiques a été pris égal à l'unité. Par contre, on ne peut pas négliger a priori l'interaction latérale entre éléments adsorbés : on a introduit des coefficients d'activité, soit γ_σ pour les sites superficiels libres et $\gamma_{\sigma 0}$ pour les sites superficiels occupés. D'après les expressions VI-10, l'équilibre VI-5 est caractérisé par la relation :

$$\frac{\theta}{1-\theta} \frac{\gamma_{\sigma 0}}{\gamma_\sigma} \exp \left(- \frac{C_L}{\eta_{v0}} + \frac{\theta=0}{\eta_\sigma} - \frac{\theta=1}{\eta_{\sigma 0}} - \frac{C=0}{\eta_v} \right) = \frac{C/C_L}{1-C/C_L} \quad (\text{VI-11})$$

Posons :

$$K_{sv} = \frac{\gamma_{\sigma 0}}{\gamma_\sigma} \exp \left(- \frac{C_L}{\eta_{v0}} + \frac{\theta=0}{\eta_\sigma} - \frac{\theta=1}{\eta_{\sigma 0}} - \frac{C=0}{\eta_v} \right) \quad (\text{VI-12})$$

K_{sv} est la constante d'équilibre entre le recouvrement superficiel et ce que l'on peut appeler le "taux d'occupation volumique", C/C_L .

Afin de discuter la signification des paramètres utilisés, nous allons calculer la valeur numérique de K_{sv} .

VI-42 - CALCUL NUMERIQUE

D'après les résultats de la figure VI-4 et à l'aide de la relation VI-11, on a calculé les valeurs de K_{sv} suivant des isostères (figure VI-8). L'énergie d'activation de K_{sv} varie en fonction du recouvrement (figure VI-9) mais son terme préexponentiel est constant, aux erreurs expérimentales près. Les résultats conduisent à l'expression numérique suivante :

$$K_{sv} = 2,22 \cdot \exp \left(- \frac{20,5 - 15 \theta}{RT} \right) \quad (\text{VI-13})$$

qui est de la forme :

$$K_{sv} = K_{0sv} \exp \left(- \frac{\Delta H_{0sv} - \alpha \theta}{RT} \right) \quad (\text{VI-14})$$

VI-43 - SIGNIFICATION DES PARAMETRES THEORIQUES

La constante K_{sv} - dont l'énergie d'activation représente l'enthalpie de passage d'un atome-gramme de la surface (défini par son taux de couverture) vers le volume (défini par son "taux d'occupation" C/C_L) - est le produit de deux termes :

1°) L'un

$$K_{0sv} \cdot \exp \left(- \frac{\Delta H_{0sv}}{RT} \right)$$

qui ne dépend que de la température, est la valeur de la constante à recouvrement nul, donc lorsque les coefficients d'activité (γ_σ et $\gamma_{\sigma 0}$) étant égaux à l'unité, il n'y a pas d'interaction latérale entre les éléments de l'adsorbat. L'énergie d'activation est alors donnée par la somme des termes enthalpiques dus aux potentiels chimiques de référence (relation VI-12) :

$$\Delta H_{0sv} = \Delta H_{v0}^{C_L} + \Delta H_\sigma^{\theta=0} - \Delta H_{\sigma 0}^{\theta=1} - \Delta H_v^{C=0} \quad (\text{VI-15})$$

2°) L'autre

$$\exp (\alpha \theta / RT)$$

qui dépend de la température et du recouvrement, est le terme d'interaction entre les atomes de l'adsorbat. Le rapprochement des expressions VI-12 et VI-14 montre que :

$$\frac{\gamma_{\sigma O}}{\gamma_{\sigma}} = \exp \frac{\alpha \theta}{RT} \quad (VI-16)$$

Remarque : A partir de la relation VI-11, on peut poser une autre expression de la constante de transfert surface-volume, soit K_{sv} :

$$K_{sv} = K_{sv} \cdot C_L$$

K_{sv} relie la surface (définie par un taux de recouvrement) au volume (défini cette fois par une concentration C) puisque, d'après l'équation VI-11 :

$$K_{sv} \cdot \frac{\theta}{1-\theta} = \frac{C}{1-C/C_L} \quad (VI-17)$$

Cette constante est de la forme :

$$K_{sv} = K_{osv} \exp \left(- \frac{\Delta H_{sv}}{RT} \right) \quad \text{avec} \quad \Delta H_{sv} = \Delta H_{osv} - \alpha \theta \quad (VI-18)$$

L'expression numérique de K_{sv} est (on rappelle que $C_L = 41 \exp(-\frac{7,6}{RT})$ (paragraphe V-22)) :

$$K_{sv} = 91 \cdot \exp \left(- \frac{28,1 - 15 \theta}{RT} \right) \quad (VI-19)$$

L'enthalpie de C_L étant égale à la différence entre les enthalpies respectives de dissolution d'un atome-gramme d'oxygène à la concentration C (ΔH_{vO}^C) et d'un atome-gramme à la concentration C_L ($\Delta H_{vO}^{C_L}$) [24], on peut exprimer ΔH_{osv} :

$$\Delta H_{osv} = \Delta H_{osv} + \Delta H_{vO}^C - \Delta H_{vO}^{C_L}$$

soit, d'après l'expression (VI-16) :

$$\Delta H_{osv} = \Delta H_{vO}^C + \Delta H_{\sigma}^{\theta=0} - \Delta H_{\sigma O}^{\theta=1} - \Delta H_v^{C=0}$$

Le terme d'interaction latérale reste évidemment le même.

VI-44 - CONCLUSION

Il est bien difficile de comparer ces résultats aux données de la littérature. Les deux auteurs [2,4] ayant établi une expression de la constante de transfert surface-volume relative à la solution solide Nb-(O), n'ont fait dépendre cette expression que de la température, de même que TARDIF [21] qui a calculé cette constante dans le cas de la solution solide tantale-oxygène. (Par ailleurs, à notre connaissance, les métaux voisins du niobium et du tantale n'ont pas fait l'objet d'une telle étude). Cependant, les auteurs ayant étudié la solution solide Nb-(O) ont défini la constante de transfert de la manière suivante :

$$\frac{\theta}{1-\theta} \approx K \cdot C \quad (C \text{ en At } \%)$$

Aux valeurs de θ et de C faibles ou moyennes où elle a été utilisée, au facteur $1/C_L$ près, cette relation n'est pas très éloignée de celle que nous pro-

posons (équation VI-17), mis à part le fait que K est, cette fois, une constante de transfert entre le volume et la surface : changées de signe, les énergies d'activation des expressions de la constante K trouvées par PASTERNAK et EVANS [2] et FARRELL et alii d'autre part [4] deviennent 27 kcal et 17 kcal respectivement : ces valeurs sont bien comprises dans la fourchette de variation de l'énergie d'activation de K_{sv} (soit 28,1 - 15 0). Ce contrôle, le seul possible, s'avère positif.

VI-5 - DISCUSSION DES HYPOTHESES

Dressons la liste des hypothèses faites au cours de ce chapitre (elles n'ont pour l'instant de signification qu'entre 1000 et 1700 K ; par ailleurs elles ne sont correctes que dans le domaine d'existence de la solution solide) :

a - L'adsorption de l'oxygène ou de la vapeur d'eau est directe, non activée.

b - Elle n'a lieu que sur les sites libres.

c - Il existe deux catégories de sites superficiels : le type A sur la partie libre de la surface et le type B sur la partie couverte (ce qui semble se traduire par le fait qu'à chaque atome métallique correspond deux sites d'adsorption dont l'un n'est jamais occupé).

d - L'adsorbat est mobile. Tous les atomes qui le composent sont statistiquement répartis à la surface.

e - La chimisorption de l'oxygène réclame deux sites libres voisins superficiels. La chimisorption de la vapeur d'eau en réclame trois.

f - La chimisorption est le processus déterminant du mécanisme d'incorporation de l'oxygène.

g - La solution solide Nb-(O) est homogène.

h - La concentration volumique est en équilibre avec le recouvrement superficiel, à chaque instant.

L'hypothèse a étant posée, b, c et d doivent l'être pour justifier les résultats expérimentaux (cf paragraphe VI-22). Les hypothèses e (en ce qui concerne l'oxygène), g et h sont couramment faites dans pareilles études [2,4]. L'hypothèse f est assez solidement prouvée (cf paragraphe VI-11 et [2,10-15]). De cet ensemble, l'hypothèse a est sans doute une des plus importantes, puisqu'elle fonde le mécanisme d'adsorption proposé. C'est aussi la plus délicate à justifier puisqu'elle est en désaccord avec les bases du modèle proposé par FARRELL et alii [4] relativement à la même question. Il est donc intéressant qu'un travail d'auteurs [8,9] apporte une preuve supplémentaire de la correction de ce postulat.

Dans la théorie du complexe activé, l'expression générale du rendement de disparition par choc est, lors de l'adsorption directe activée [25] :

$$b = \sigma \cdot f(\theta) \cdot \exp(-E/RT)$$

Nous supposerons que cette relation est vraie dans notre cas où l'énergie d'activation apparente est nulle. L'expression que nous donnons

du rendement (soit $b_{O_2} = (1-\theta/2)^2$) suppose en outre que le complexe est mobile, sans perte de degré de rotation, et se comporte comme un gaz qui aurait perdu un degré de translation : ainsi $\sigma=1$ [25].

Entre 900 et 1250 K, sous 6.10^{-5} ou 9.10^{-5} torr, SIMON et BARDOLLE [8,9] relèvent sur les plans (110), (100) et (111) du niobium, des rendements de disparition par choc allant de 5.10^{-2} à 10^{-1} environ et leur attribuent une énergie d'activation de 3 kcal. Ces données (obtenues de manière indirecte, à partir de résultats de thermogravimétrie) sont assez proches des valeurs limites de b_{O_2} - soit 0,2-0,3 - trouvées par PASTERNAK et EVANS [2] ou par nous (cf paragraphe VI-2) ; de plus, compte tenu de la concordance des domaines de pression et de température utilisés, de part et d'autre, il ne peut s'agir que du même phénomène. Or, en supposant que l'adsorption est directe (hypothèse a) et que le complexe est mobile (animé de deux mouvements de translation et un de rotation, comme c'est le cas pour nous, puisque $\sigma=1$) SIMON et BARDOLLE [8,9] trouvent une valeur théorique de l'entropie du complexe activé qui est en excellent accord avec la valeur expérimentale. Cette donnée entropique ne peut être modifiée que de quelques unités par le léger écart existant entre les valeurs des rendements que relèvent SIMON et BARDOLLE et les nôtres : aussi, les conclusions de ces auteurs confirment les hypothèses faites et en particulier le fait que l'adsorption est directe.

VI-6 - CONCLUSION

Certaines des explications fournies (la nature des sites A et B par exemple) ne sont qu'esquissées et prêtent à discussion. Une construction plus rigoureuse demanderait une meilleure connaissance des structures superficielles apparaissant dans le domaine étudié.

Le modèle de chimisorption de l'oxygène qui est proposé ici, n'est pas exempt d'une certaine rigidité et risquerait de ne pouvoir être aisément adapté dans l'éventualité où l'une des hypothèses qui le garde (en particulier le fait que l'on considère l'adsorption comme directe) serait réfutée. Mais, à l'inverse, il a l'avantage de permettre le calcul dans tout le domaine d'existence de la solution solide.

En particulier, complété par l'équation du transfert entre la surface et le volume, il rend correctement compte des résultats obtenus lors de la chimisorption de la vapeur d'eau : il est permis de penser qu'il pourrait être utilisé pour étudier la chimisorption d'autres composés oxygénés, sur la solution solide niobium-oxygène.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 E. GEBHARDT, E. FROMM et D. JAKOB
Z. Metallkde 55 (1964) 432
- 2 R.A. PASTERNAK et B. EVANS
J. Electrochem. Soc. 114 (1967) 452
- 3 G. HORZ et E. GEBHARDT
Werkstoffe und Korrosion 21 (1970) 995
- 4 H.H. FARRELL, H.S. ISAACS et M. STRONGIN
Surface Science 38 (1973) 31
- 5 L.H. ROVNER, A. DROWART, F. DEGREVE et J. DROWART
1968 Contract AF 61 (052) - 700
- 6 E. FROMM
Z. Metallkde, 57 (1966) 540
- 7 D. MOLLIMARD, J. BARDOLLE, D. SIMON, C. PERRIN et G. DALIBARD
Revue de Phys. App. 5 (1970) 599
- 8 D. SIMON et J. BARDOLLE
C.R. Acad. Sci. Paris 272 (1971) 1800
- 9 D. SIMON et J. BARDOLLE
25^e Réunion Internationale de la Société de Chimie Physique
(Dijon) Juillet 1974
- 10 H. KOEBERLE
Dissertation Technische Hochschule Stuttgart (1960)
- 11 E. GEBHARDT et R. ROTHENBACHER
Z. Metallkde 54 (1963) 689
- 12 P. KOFSTAD et S. ESPEVIK
J. Electrochem Soc. 112 (1965) 153
- 13 E.J. DELGROSSO, J.S. CARTA et A. RICARD
The low - Pressure Oxydation of Pure Columbium, AEC Research and
Development Report PWAC-460 - Sept. 1965
- 14 G. HORZ
Z. Metallkde 59 (1968) 283
- 15 A. FERRARI et G. PACIFICI
La Metallurgia Italiana 10 (1971) 519
- 16 G.T. DOOLEY III et T.W. HAAS
J. Vac. Sci. Techn. 7 (1970) 90

- 17 W.K. BURTON, N. CABRERA et F.C. FRANK
Phil. Trans. Roy. Soc. A 243 (1951) 299
- 18 M. KORNMAN
Thèse Nancy (1970)
- 19 J. BENARD
L'oxydation des métaux (tome I) Gauthier-Villars (Paris) 1962 p. 53
- 20 H.H. FARRELL et M. STRONGIN
Surface Science 38 (1973) 18
- 21 A. TARDIF
Thèse Nancy (1972)
- 22 N. PACIA
Thèse Nancy (1972)
- 23 J. JUPILLE, J.M. MICHEL et J. WACH
25^e réunion Internationale de la Société de Chimie Physique
(Dijon) Juillet 1974
- 24 R.A. SWALIN
Thermodynamics of Solids John Wiley (New-York) (1962) p. 134
- 25 D.O. HAYWARD et B.M.W. TRAPNELL
Chemisorption Butterworths (1964) p. 91-110

QUATRIEME PARTIE

MECANISMES DE L'INTERACTION NIOBIUM-OXYGENE

AUX HAUTES (> 1700 K) ET BASSES (< 1000 K) TEMPERATURES

SOMMAIRE

RESUME

CHAPITRE VII - DESORPTION D'OXYDES A PARTIR DE LA SOLUTION SOLIDE ($T > 1700$ K)

VII-1 - Rappels bibliographiques

VII-2 - Résultats

VII-21 - Régime stationnaire

VII-22 - Régime transitoire

VII-3 - Equations des vitesses de désorption

VII-31 - Mécanismes de désorption

VII-32 - Equations générales

VII-321 - Variation de l'énergie de liaison de l'oxygène adsorbé avec le recouvrement

VII-322 - Méthodes de calcul des constantes de vitesse

VII-4 - Constantes de vitesse de désorption rapportées aux concentrations

VII-41 - Calcul des constantes de vitesse

VII-42 - Vérification des hypothèses

VII-5 - Constantes de vitesse rapportées aux recouvrements

VII-51 - Discussion des résultats expérimentaux

VII-52 - Flux de désorption à la solubilité limite

VII-6 - Applications

VII-61 - Régime stationnaire

VII-62 - Chaleurs de formation de NbO et NbO₂

VII-63 - Rendements de disparition par choc de l'oxygène

VII-7 - Discussion

VII-8 - Conclusion

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE VIII - CINETIQUE DE REACTION DE L'OXYGENE AUX BASSES TEMPERATURES : REGIME DIFFUSIONNEL

VIII-1 - Résultats

VIII-2 - Régime réactionnel et passage au régime diffusionnel

VIII-3 - Régime diffusionnel ($T < T(P)$)

VIII-31 - Formation de NbO_z

VIII-32 - Formation de NbO_2

VIII-4 - Energie d'activation de la réaction de diffusion

VIII-41 - Echantillons monocristallins

VIII-42 - Echantillons polycristallins

BIBLIOGRAPHIE

RESUME

La désorption de l'oxygène ($T > 1700$ K) s'effectue sous forme d'oxydes (NbO et NbO_2) dont nous montrons qu'ils se forment par réaction superficielle après chimisorption dissociative de l'oxygène moléculaire.

Les constantes de vitesse de désorption à partir de la phase adsorbée sont des produits de deux termes. Le premier est indépendant des interactions latérales : il n'est fonction que de la température. Le second dépend de ces interactions : fonction du recouvrement superficiel et de la température, il est égal à x fois le terme correspondant de la constante de transfert surface-volume (l'oxyde désorbé étant NbO_x).

Ces constantes sont

$$K_{\text{NbO}} = 6,4 \cdot 10^{30} \exp \left(- \frac{157 - 15 \theta}{RT} \right)$$
$$K_{\text{NbO}_2} = 6,2 \cdot 10^{30} \exp \left(- \frac{169 - 30 \theta}{RT} \right)$$

En-dessous de 1000 K, le régime réactionnel se prolonge jusqu'à une certaine température dépendant de la pression.

Au-delà, on passe par un régime transitoire de diffusion : le rendement de disparition par choc dépend alors à la fois du recouvrement superficiel et du peuplement de la première couche volumique. Puis on atteint un régime quasi-stationnaire. L'échantillon est alors couvert d'un film superficiel de dioxyde NbO_2 ; tout se passe alors comme si les deux types de sites définis en régime réactionnel pouvaient être réellement occupés. Le rendement de disparition par choc est donné par :

$$b_{\text{O}_2} = (1 - \theta)^2 \quad \text{avec } \theta = 1 \quad \text{si } \text{O/Nb} = 2$$

CHAPITRE VII

DESORPTION D'OXYDES A PARTIR DE LA SOLUTION SOLIDE ($T > 1700$ K)

Aux phénomènes décrits dans le précédent chapitre, s'ajoute la désorption, que l'on peut rapporter à l'un ou l'autre des domaines (volume et surface) composant l'échantillon :

1°) soit les flux observés sont considérés comme étant fonction de la concentration en volume. C'est le modèle utilisé dans le cas des métaux admettant une solution solide avec l'oxygène, dont le niobium fait partie [1-4].

2°) soit on prend en compte les phénomènes superficiels, comme dans un modèle proposé par WEBER et CASSUTO [5] à la suite d'une étude des systèmes rhénium-oxygène et platine-oxygène.

A notre connaissance le deuxième point de vue n'a jamais été retenu lors de travaux relatifs aux métaux qui incorporent l'oxygène. De plus, s'ils décrivent l'un le volume, l'autre la surface, ces systèmes ne font pas apparaître le rapport existant entre les deux entités. D'où l'objectif de ce chapitre : mener l'étude de l'interdépendance entre absorbant et soluté, en discutant l'application et les limites des deux mécanismes évoqués ci-dessus.

VII-1 - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Plusieurs études ont été effectuées sur ce sujet par thermogravimétrie [1-3], la désorption ayant lieu principalement, sinon totalement, sous forme d'oxydes [1-4]. Le point faible de cette méthode est de ne pas permettre une détermination précise et une évaluation quantitative directes des produits désorbés.

La spectrométrie de masse, qui n'a pas cet inconvénient, a été encore peu utilisée dans le domaine qui nous intéresse. A notre connaissance, seuls ROVNER, A. DROWART, DEGREVE et J. DROWART [4] ont étudié, par cette technique, la désorption d'oxygène à partir de la solution solide Nb-(O) ; cependant ces auteurs n'utilisent qu'une seule pression d'oxygène et ne parcourent pas l'ensemble du domaine d'homogénéité de Nb-(O) : en particulier, ils ne donnent pas de résultats expérimentaux relatifs aux limites de solubilité. De plus, certaines de leurs données thermodynamiques sont en désaccord avec celles de la littérature portant sur le même sujet et obtenues par d'autres techniques.

VII-2 - RESULTATS

Les expériences ont été effectuées dans les installations C et D entre 1700 et 2350 K, sous $5 \cdot 10^{-8}$ à 10^{-4} torr. A une température donnée, l'échantillon est maintenu sous une pression constante d'oxygène. Au bout d'un certain temps (quelques minutes à 2300 K, une heure à 1900 K), un

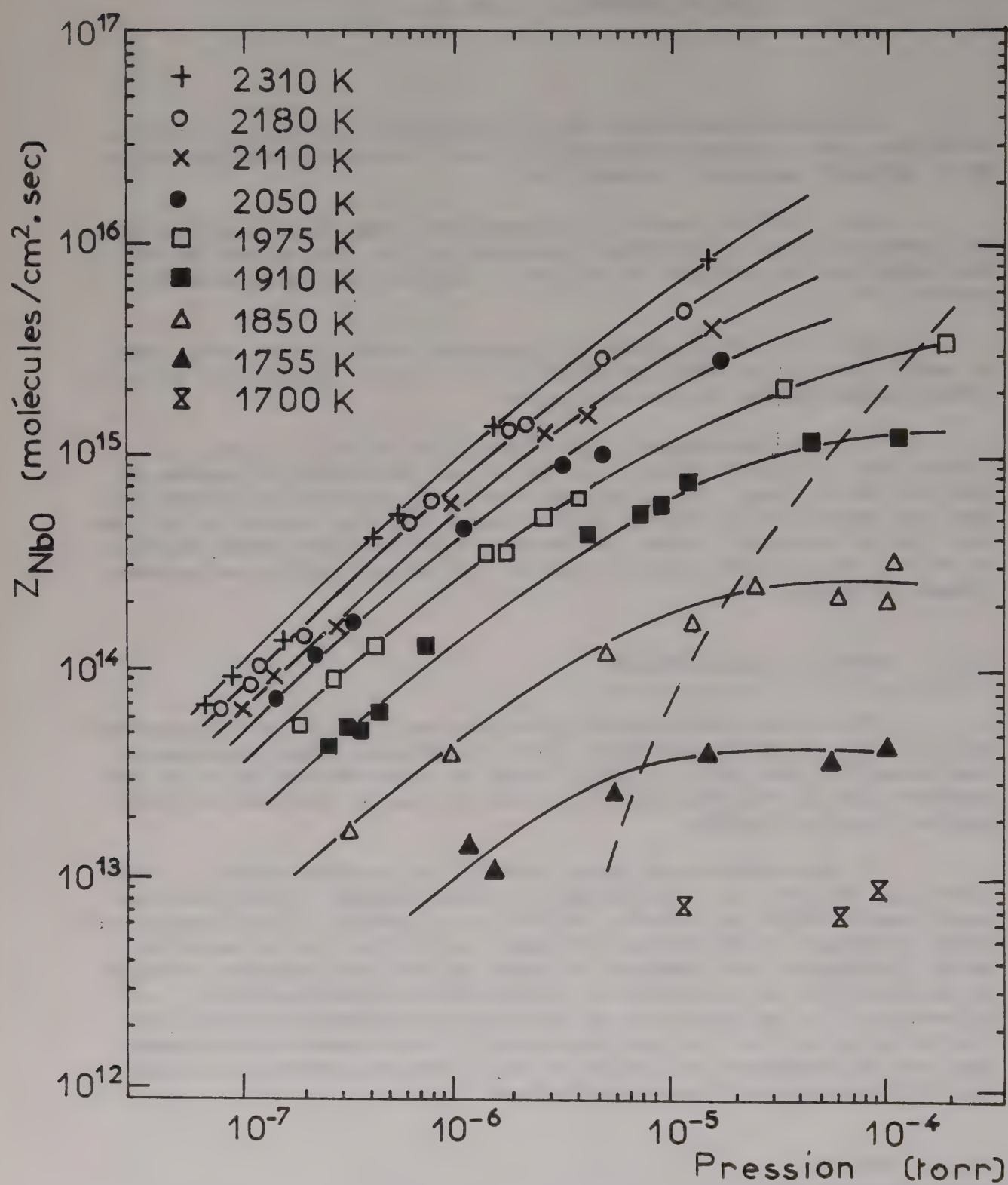


Figure VII-1 - Flux isothermes de désorption de monoxyde de niobium.
En pointillé, la solubilité limite.

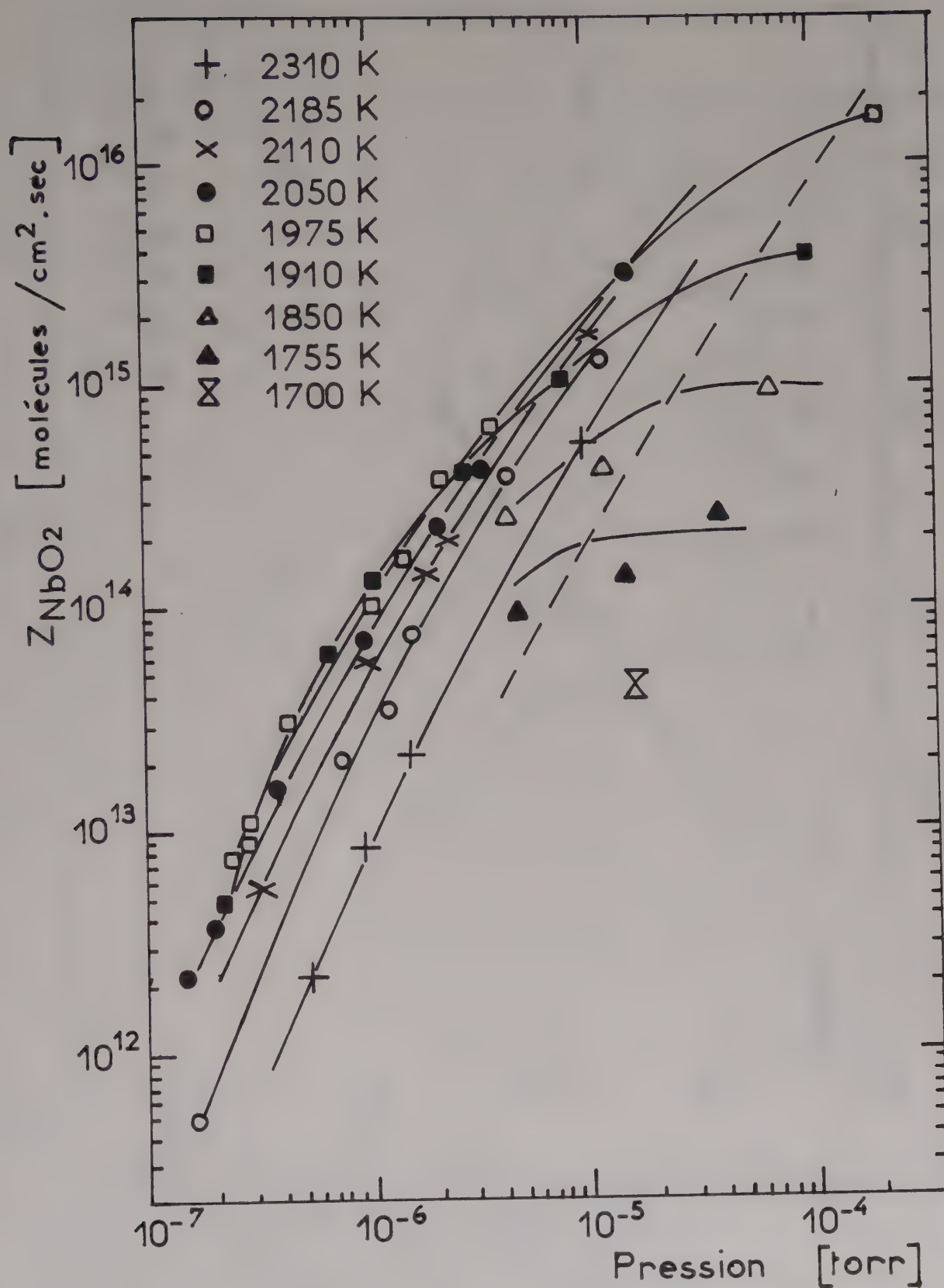


Figure VII-2 - Flux isothermes de désorption de dioxyde de niobium.
En pointillé, la solubilité limite.

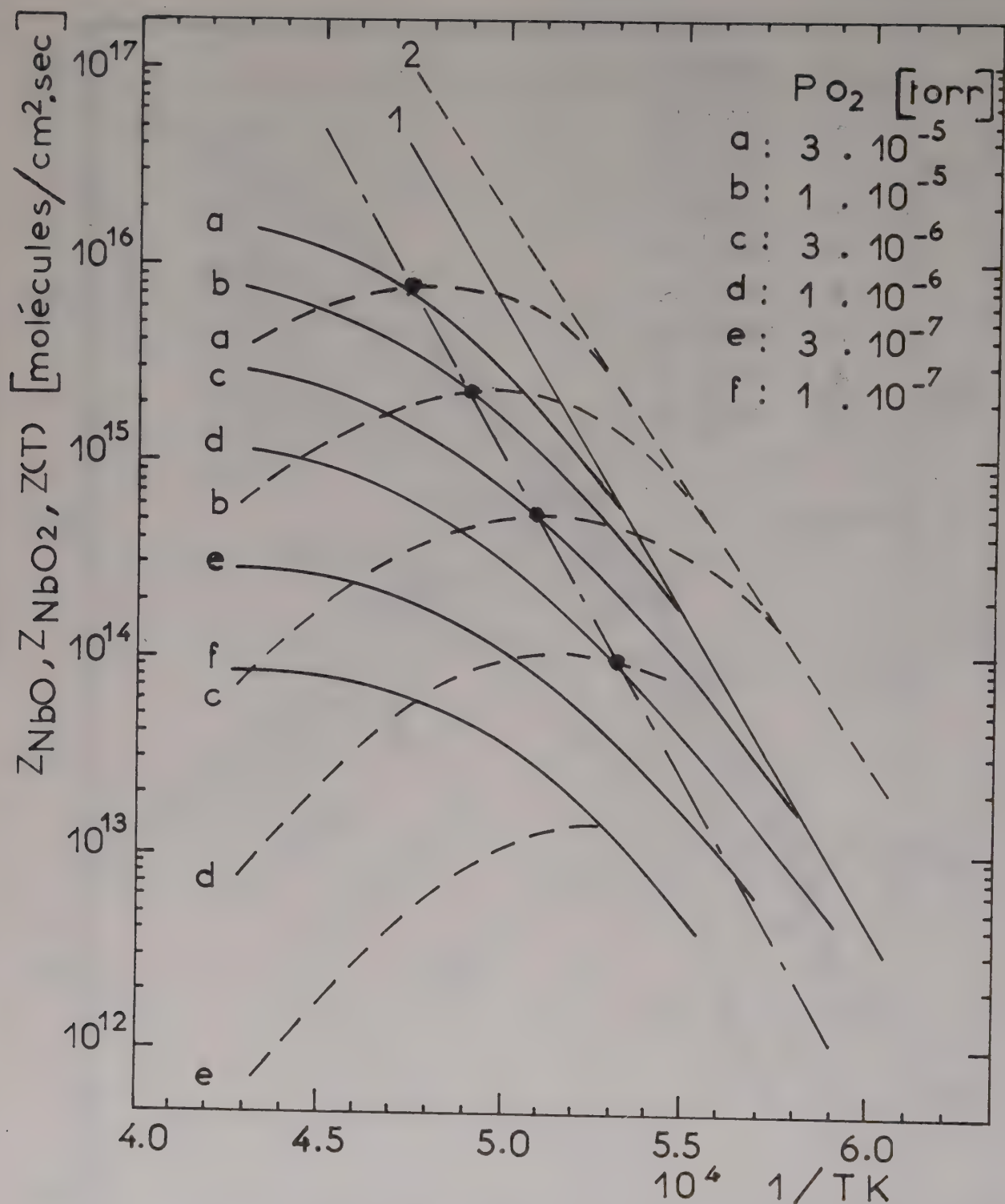


Figure VII-3 - Désorptions isobares du monoxyde (trait plein) et du dioxyde de niobium (trait pointillé). On a tracé les droites représentatives des flux à la solubilité limite, marquées 1 (NbO) et 2 (NbO₂). La droite représentative de $Z(T) = (Z_{NbO}^2 / Z_{NbO_2})$ est en trait alterné : on constate qu'elle est très proche des interactions des flux, aux différentes pressions (marquées d'un point fort).

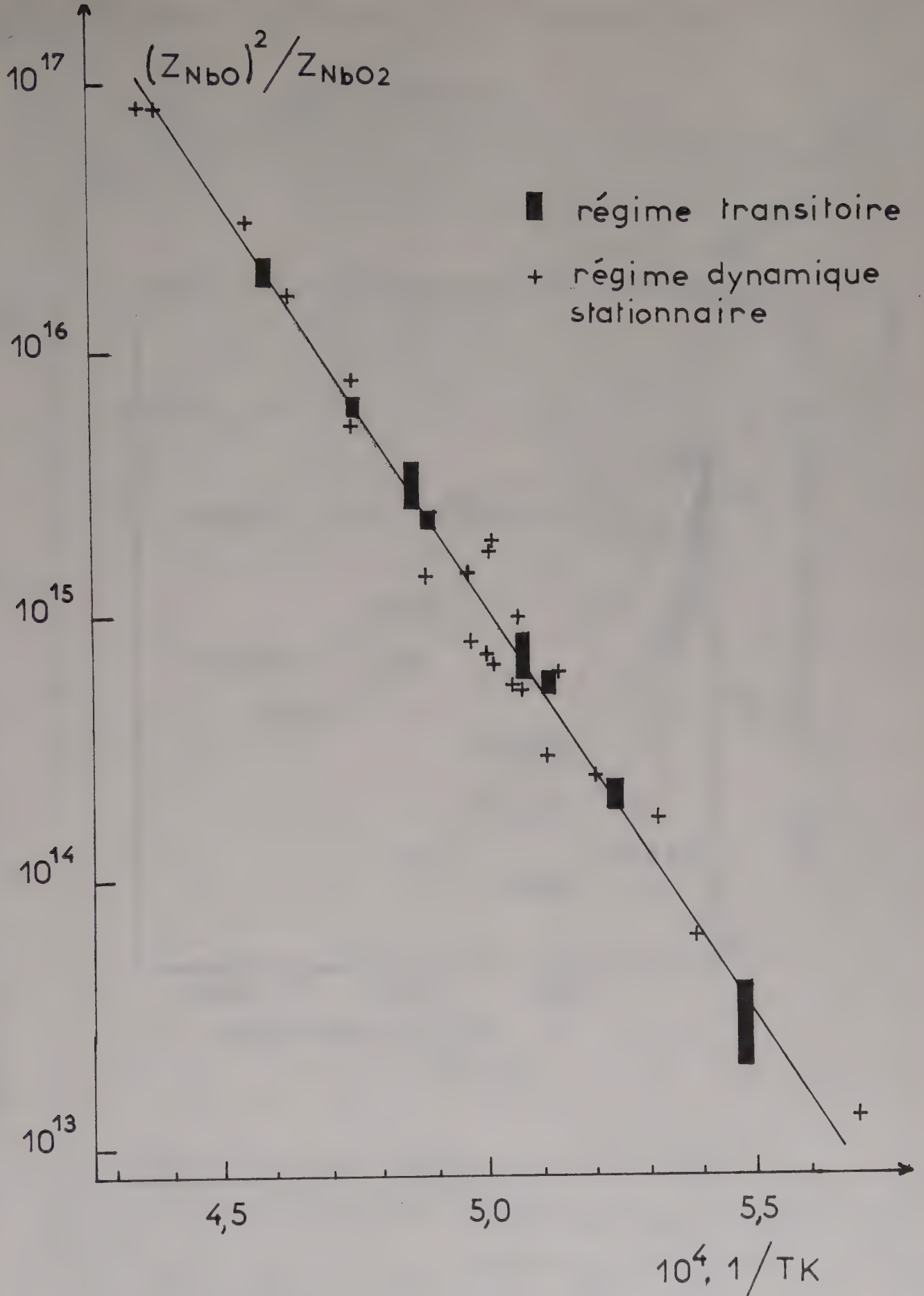


Figure VII-4 - Variation du rapport $(Z_{NbO})^2 / Z_{NbO_2}$ en fonction de l'inverse de la température.

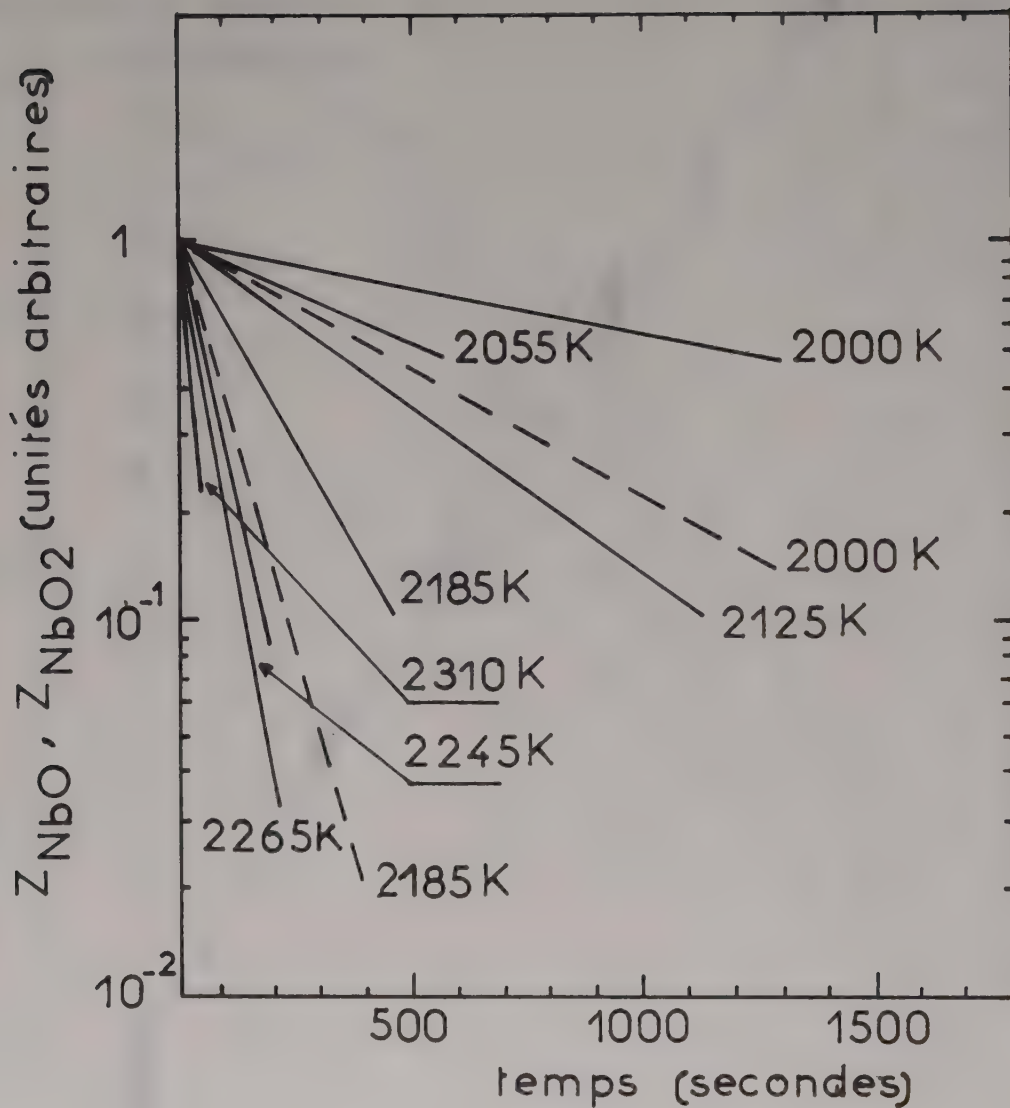


Figure VII-5 - Flux de dégazages (Z_{NbO} en trait plein et Z_{NbO_2} en pointillé) en fonction du temps, à différentes températures

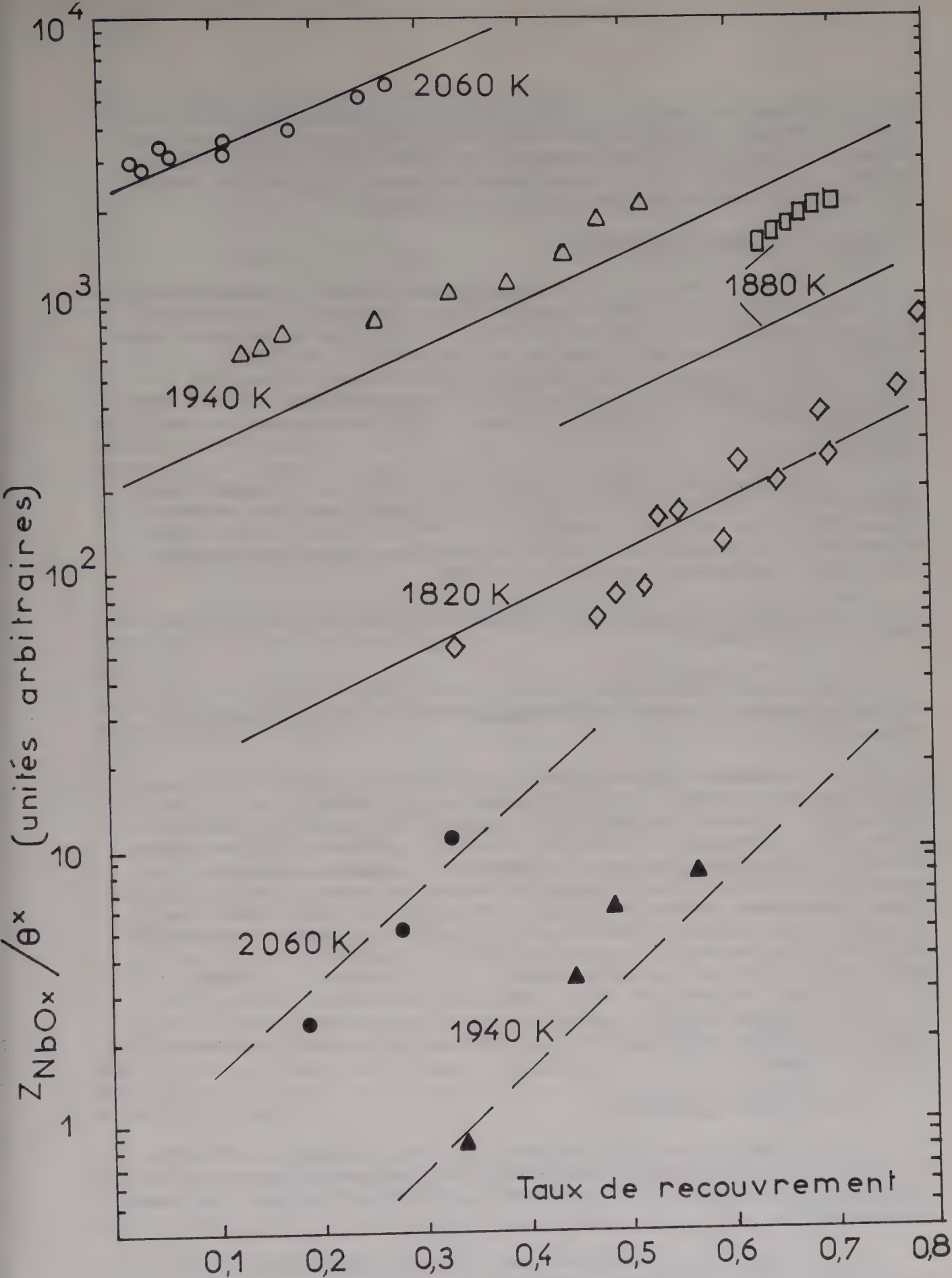


Figure VII-6 - Expression du rapport Z_{NbO_x}/θ^x : comparaison entre les valeurs expérimentales (NbO : points clairs ; NbO₂ : points sombres) et leurs valeurs calculées (NbO : trait continu ; NbO₂ : trait pointillé)

régime stationnaire s'établit : le flux d'apport d'oxygène par chimisorption est constant et égal au flux de départ d'oxygène par désorption sous quelque forme que ce soit. Si, partant d'un régime stationnaire, on modifie soit la pression, soit la température, on passe par un régime transitoire avant d'atteindre un nouvel état stationnaire.

VII-21 - REGIME STATIONNAIRE

Les seuls produits de désorption observés sont le monoxyde NbO et le dioxyde NbO₂. On n'a pas observé d'oxygène atomique ou moléculaire, ni de pentoxyde Nb₂O₅. Notons que seul NbO₂ a été mis en évidence par analyse aux rayons X du produit condensé sur les parois du réacteur ; il n'y a pas contradiction entre ces différentes observations : il est tout à fait possible que NbO - qui se désorbe d'ailleurs en grande quantité dans le domaine étudié - se combine à l'oxygène adsorbé sur les parois pour donner NbO₂.

Les isothermes de désorption de NbO et NbO₂ sont respectivement portées sur les figures VII-1 et VII-2 : on en déduit des flux isobares (figure VII-3). La vitesse de désorption de NbO est monotone croissante en fonction de la température, tandis que celle de NbO₂, d'abord croissante, puis décroissante, présente un maximum.

Si Z_{NbO} et Z_{NbO_2} sont les flux respectifs de NbO et NbO₂, on constate que le rapport

$$Z(T) = (Z_{\text{NbO}})^2 / Z_{\text{NbO}_2}$$

est indépendant de la pression et uniquement fonction de la température (figure VII-4).

Aux basses températures, et pour des pressions élevées, on voit apparaître, sur le ruban, par l'intermédiaire du pyromètre, des plages brillantes : la solubilité limite de l'oxygène dans le niobium étant atteinte, il y a formation d'oxyde NbO. Dans ces conditions, si l'on dégaze l'échantillon de façon isotherme en réduisant la pression d'oxygène, les productions d'oxydes restent constantes pendant un certain temps, puis chutent rapidement lorsque les plages d'oxydes ne sont plus visibles sur la surface. Les paliers correspondent à la désorption à partir d'échantillons saturés en oxygène : ils sont représentés figures 1 et 2 par des points que relie des courbes en pointillé. A l'inverse, si l'on poursuit l'oxydation de l'échantillon saturé présentant des plages d'oxyde, les flux de désorption semblent rester constants (la température est alors difficile à mesurer compte tenu de la différence d'émissivité entre le métal et l'oxyde).

VII-22 - REGIME TRANSITOIRE

On constate que, pour des concentrations initiales inférieures à 1 At% et des températures supérieures à 2000 K, le logarithme des vitesses de désorption d'oxydes est apparemment une fonction linéaire du temps (figure VII-5).

Le rapport $Z(T) = (Z_{\text{NbO}})^2 / Z_{\text{NbO}_2}$ suit, en régime transitoire, la même relation qu'en régime stationnaire : à une température donnée, il reste constant tout au long du régime transitoire (figure VII-4).

En régime stationnaire, l'oxygène chimisorbé :



est en équilibre avec l'oxygène dissous :

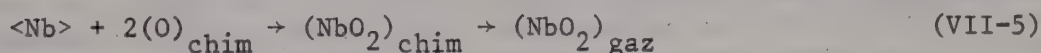
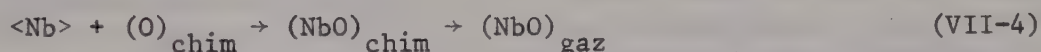


Le flux d'apport d'oxygène est alors strictement compensé par le flux de désorption qui, a priori, peut être composé d'oxygène atomique ou moléculaire et d'oxydes. En fait, après d'autres auteurs [1-3], nous n'avons observé que NbO et NbO₂. Nous n'avons pas mis en évidence d'oxygène atomique, peut-être par manque de sensibilité de notre installation : ROVNER et alii [4] en ont détecté - en plus de NbO et NbO₂ - mais en trop faibles quantités pour pouvoir calculer des vitesses de désorption.

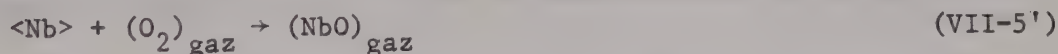
VII-31 - MECANISMES DE DESORPTION

Concernant la formation de NbO et NbO₂, on peut imaginer deux types de mécanismes superficiels (suivant que l'oxygène qui se désorbe se "souvient" ou non de sa provenance) :

1°) La molécule d'oxygène se dissocie et libère deux atomes adsorbés, en deux sites distincts. Les oxydes désorbés se forment au cours d'une réaction superficielle :



2°) La molécule d'oxygène s'adsorbe sur les atomes métalliques pour former l'oxyde qui se désorbe :



Ces deux types de réactions ont des conséquences cinétiques et thermodynamiques différentes. Les vitesses de désorption sont, dans le premier cas proportionnelles au taux de recouvrement θ de la surface (ou à son carré), dans le second cas proportionnelles à la pression d'oxygène (ou à sa racine carrée).

1°) Si le second type de mécanisme s'appliquait, et lui seul, les flux Z_{NbO} et Z_{NbO_2} seraient respectivement d'ordre un demi et un par rapport à la pression d'oxygène. En fait, ces ordres varient entre zéro et un et entre zéro et deux lorsqu'on va des forts recouvrements aux faibles recouvrements.

2°) Ainsi que le montre la figure VII-4, le rapport $(Z_{\text{NbO}})^2/Z_{\text{NbO}_2}$ ne dépend pas de la pression (et ceci pour une échelle de pression de deux puissances de dix : de $3 \cdot 10^{-7}$ torr à $3 \cdot 10^{-5}$ torr) ce qui est contradictoire avec le fait que Z_{NbO_2} et Z_{NbO} soient respectivement proportionnels à la pression et à sa racine carrée.

Nous considérerons donc que la chimisorption de la molécule d'oxygène a lieu en deux sites distincts et que les produits de désorption se forment au cours d'une réaction superficielle : c'est le mécanisme correspondant aux équations (VII-4) et (VII-5). Notons que WEBER et CASSUTO [5] ont abouti à une conclusion similaire en ce qui concerne la désorption de l'oxygène à partir du rhénium. Nous verrons plus loin que le calcul thermodynamique est en accord avec ce résultat (le deuxième type de mécanisme fait intervenir l'énergie de dissociation de O_2 dans le calcul de la chaleur de réaction).

VII-32 - EQUATIONS GENERALES

Connaissant les réactions superficielles (VII-4) et (VII-5) nous allons déterminer les équations des flux en fonction du recouvrement θ . La loi régissant l'équilibre (VII-3) entre la surface et le volume (cf paragraphe VI-2 et [6,7]) nous permettra alors d'exprimer les flux en fonction de la concentration volumique C .

D'après les réactions (VII-4) et (VII-5), les flux de désorption Z_{NbOx} ($x=1$ ou 2) sont de la forme [5,8] :

$$Z_{NbOx} = K_{NbOx} \cdot \theta^x \text{ avec } K_{NbOx} = K_{0NbOx} \exp(-E_{\theta NbOx}/RT) \quad (VII-6)$$

$$Z_{NbOx} = v_{NbOx} \cdot n_s \cdot \theta^x \cdot \exp\left(-\frac{x \cdot \chi + L_{Nb} - D_{NbOx}}{RT}\right) \quad (VII-7)$$

v_{NbOx} est un facteur préexponentiel dépendant des fonctions de partition relatives aux composants de la réaction : son ordre de grandeur est de kT/h ($\approx 4 \cdot 10^{13}$ à 2000 K ; k : constante de Boltzmann ; h : constante de Plank) ; n_s est le nombre total de sites superficiels susceptibles de chimisorber un atome d'oxygène par site ($\approx 10^{15}/cm^2$) ; $K_{0NbOx} = 10^{28}$ à quelques puissances de dix près. L'énergie d'activation $E_{\theta NbOx}$, qui est la chaleur de formation d'une molécule-gr. $NbOx$ à partir d'oxygène chimisorbé et de métal du réseau, peut s'explicitier à l'aide d'un cycle thermodynamique :

$$E_{\theta NbOx} = x \cdot \chi + L_{Nb} - D_{NbOx}$$

où χ , L_{Nb} , D_{NbOx} sont respectivement l'enthalpie de désorption de l'atome-gramme d'oxygène adsorbé, l'enthalpie de sublimation du métal et l'enthalpie de dissociation de la mole-gramme de $NbOx$ en phase gazeuse. On suppose que l'énergie d'activation d'adsorption est nulle.

VII-321 - Variation de l'énergie de liaison de l'oxygène adsorbé avec le recouvrement

Nous avons établi que le recouvrement superficiel est en équilibre avec la concentration volumique, moyennant certaines hypothèses (paragraphe VI-5 : hypothèses f, g et h) que nous reprenons :

a - La chimisorption et la désorption sont toutes deux des processus limitateurs, soit séparément (régime transitoire), soit simultanément (régime stationnaire).

b - La solution solide $Nb-(O)$ est homogène.

c - La concentration volumique est en équilibre avec le recouvrement superficiel, à chaque instant.

Si le recouvrement et la concentration sont faibles, on peut écrire, d'après la relation VI-17 :

avec $\theta \approx C \cdot K_{sv}^{-1}$ (VII-8)

$$K_{sv} = K_{osv} \exp \left(- \frac{\Delta H_{osv} - \alpha \theta}{RT} \right)$$

En remplaçant θ par cette valeur dans l'équation VII-7, on obtient :

$$Z_{NbOx} = v_{NbOx} \cdot n_s \cdot K_{osv}^{-x} \cdot C^x \cdot \exp \left\{ - \frac{x [\chi - (\Delta H_{osv} - \alpha \theta)] + L_{Nb} - D_{NbOx}}{RT} \right\} \quad (VII-9)$$

$[\chi - (\Delta H_{osv} - \alpha \theta)]$ est l'enthalpie de formation de l'oxygène atomique à partir de l'oxygène dissous. D'après les conclusions du paragraphe VI-43, on peut supposer que cette grandeur est indépendante de la concentration volumique (donc du recouvrement superficiel), puisque les interactions entre atomes d'oxygène dissous sont négligeables. L'énergie de liaison χ serait donc de la forme :

$$\chi = \chi_o - \alpha \theta \quad (VII-10)$$

χ aurait donc la même dépendance vis à vis du recouvrement θ que l'enthalpie de transfert entre la surface et le volume.

L'équation VII-7 peut alors s'écrire :

$$Z_{NbOx} = K_{NbOx} \theta^x = [v_{NbOx} \cdot n_s \cdot \exp \left(- \frac{x \chi_o + L_{Nb} - D_{NbOx}}{RT} \right)] \left[\exp \frac{x \alpha \theta}{RT} \right] \cdot \theta^x \quad (VII-11)$$

La constante de vitesse K_{NbOx} est donc le produit de deux termes :

- 1'un, $k(T)_{NbOx}$, est indépendant des interactions latérales entre atomes d'oxygènes adsorbés : il n'est fonction que de la température (relation VII-11 : premier crochet).

- 1'autre, $k^x(\theta, T)$ (avec $k(\theta, T) = \exp(\alpha \theta / RT)$) représente les interactions latérales : il est fonction du taux de recouvrement et de la température (relation VII-11 : deuxième crochet).

VII-322 - Méthodes de calcul des constantes de vitesse

De la même façon que K_{NbOx} , K_{sv} est le produit de deux termes (paragraphe VI-43), soit :

$$K_{sv} = k(T)_{sv} \cdot k(\theta, T)$$

$k(T)_{sv}$ est égal à $K_{osv} \exp(-\Delta H_{osv}/RT)$ (relation VI-18), et $k(\theta, T)$ est commun à K_{sv} et K_{NbOx} .

La relation VII-9 se schématise de la manière suivante :

$$Z_{NbOx} = (K_{NbOx} / K_{sv}^x) \cdot C^x$$

$$Z_{NbOx} = [k(T)_{NbOx} / k^x(T)_{sv}] \cdot C^x \quad (VII-12)$$

Posons $k_{NbOx} = k(T)_{NbOx} / k^x(T)_{sv}$. k_{NbOx} est la constante de vitesse d'évaporation de l'oxyde NbO, considéré comme formé à partir de l'oxygène dissous. Multipliée par K_{sv}^x , cette constante conduit à la valeur de K_{NbO} .

Nous allons faire ce calcul. Puis nous le vérifierons à l'aide des valeurs expérimentales des flux et des recouvrements, mesurées simultanément.

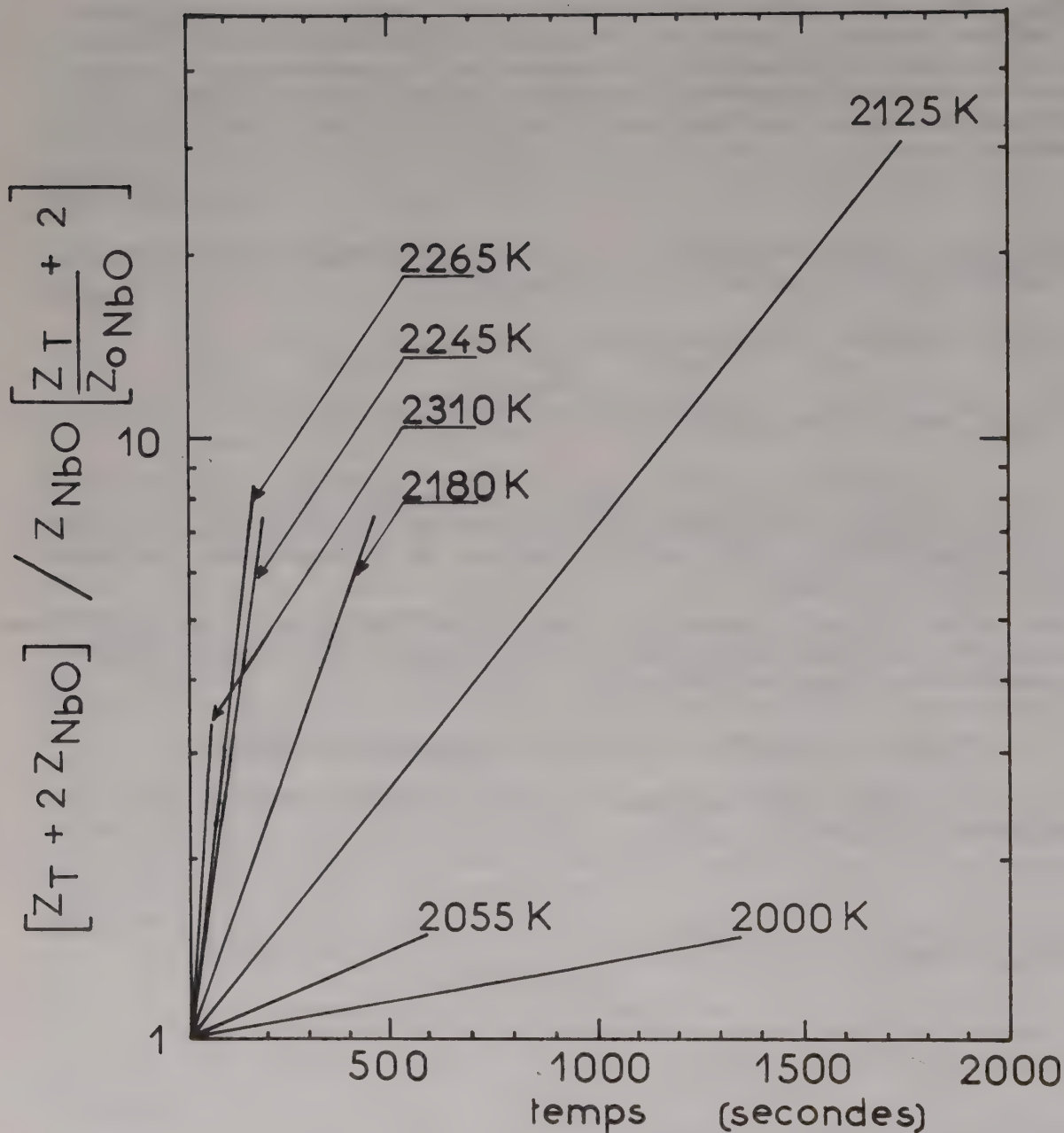


Figure VII-7 - $\ln \left[\frac{Z(T) + 2Z_{NbO}}{Z_{NbO} \left(\frac{Z(T)}{Z_{NbO}} + 2 \right)} \right]$ en fonction du temps,

à différentes températures. Les pentes des droites donnent les valeurs de k_{NbO}/n_V .

La détermination de k_{NbOx} n'est possible qu'en régime de dégazage (lorsque l'on peut négliger l'apport d'oxygène). Les résultats obtenus par spectrométrie de masse permettent de calculer rigoureusement k_{NbOx} [4]. Par contre, les expériences de thermogravimétrie, qui ne donnent pas une mesure directe des différentes espèces formées ne permettent qu'un calcul approché [1,2].

VII-41 - CALCUL DES CONSTANTES DE VITESSE

En régime de dégazage, il y a désorption de NbO et NbO₂. Le bilan, rapporté à l'ensemble de l'échantillon, s'écrit :

$$-n_s \cdot d\theta/dt = K_{NbO} \cdot \theta + 2K_{NbO_2} \cdot \theta^2 + n_v \cdot dC/dt \quad (VII-13)$$

n_v est le nombre de sites volumiques susceptibles d'intervenir lors de la dissolution.

L'équation VII-13 n'est soluble que si les hypothèses a et b sont satisfaites (paragraphe VII-322) : nous devons les vérifier a posteriori. Si les concentrations et les recouvrements sont faibles, la relation VII-8 :

$$\theta \simeq C/K_{sv}$$

est satisfaite. (Ainsi pour des concentrations inférieures à 0,1 At%, au-dessus de 2000 K, compte tenu des valeurs de K_{sv} , le recouvrement sera inférieur à 10 % : la relation VII-8 est alors suivie de manière acceptable).

Dans l'équation VII-13, on peut donc remplacer θ par C/K_{sv} . Mais comme $n_v \gg n_s$ et que dans le domaine étudié, K_{vs} est de l'ordre de l'unité, l'équation VII-13 devient (on rappelle que $K_{NbOx}/K_{vs}^x = k_{NbOx}$) :

$$-n_v dC/dt = k_{NbO} C + k_{NbO_2} C^2$$

L'intégration de cette équation conduit à une expression de C en fonction du temps t :

$$C = \frac{k_{NbO} C_o \exp(-k_{NbO} \cdot t/n_v)}{k_{NbO} + 2k_{NbO_2} C_o [1 - \exp(-k_{NbO} \cdot t/n_v)]} \quad (VII-14)$$

A partir de ce résultat, on peut être conduit à utiliser l'une ou l'autre des deux méthodes de calcul suivantes :

1°) - Disposant de résultats obtenus par spectrométrie de masse, on peut transformer (VII-14) et aboutir à une équation rigoureuse, similaire à celle proposée par ROVNER et alii [4] :

$$(k_{NbO}/n_v) \cdot t = \ln \{ (Z(T) + 2Z_{NbO}) / [Z_{NbO} (Z(T)/Z_{NbO} + 2)] \}$$

(Z_{NbO} : instant $t=0$; Z_{NbO} : instant t et $Z(T) = (Z_{NbO})^2/Z_{NbO_2}$ à la température T). Les pentes des droites obtenues d'après cette expression (figure VII-7) sont les valeurs de k_{NbO}/n_v : $k_{NbO} = 7,0 \cdot 10^{28} \cdot \exp(-129/RT)$ (figure VII-8). D'où, puisque $Z(T) = 6,5 \cdot 10^{30} \exp(-145/RT)$, $k_{NbO_2} = 7,5 \cdot 10^{26} \exp(-113/RT)$ (figure VII-8, méthode (1)). On peut comparer les termes k_{NbOx} à ce que laissait prévoir la théorie [8] : $k_{NbO} = 7 \cdot 10^{28} \gg 10^{25}$ et

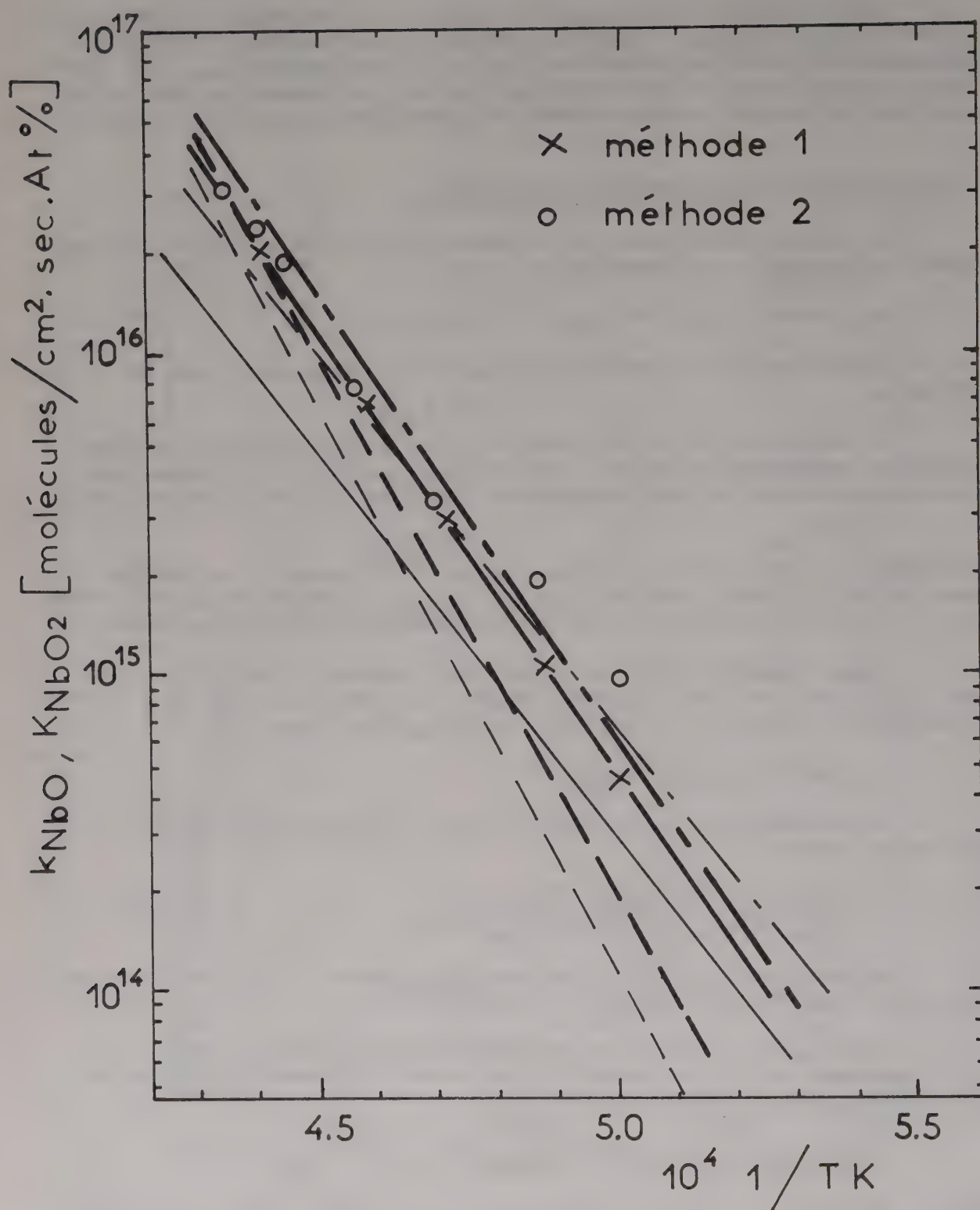


Figure VII-8 - Constantes de vitesse de désorption : k_{NbO} (traits forts) et k_{NbO_2} (traits fins). FROMM [2]: traits alternés - ROVNER et alii [5]: traits pointillés. Ce travail: traits continus.

$k_{\text{NbO}_2} = 7,5 \cdot 10^{26} \gg 10^{23}$. Cela peut s'expliquer dans la théorie du complexe activé par une mobilité du complexe beaucoup plus grande que celle de l'adsorbat [8]. Les termes préexponentiels trouvés ne sont donc pas aberrants.

2°) - Ne pouvant mesurer directement les espèces désorbées, GEBHARDT et alii [1] considèrent que les courbes de dégazage - pour $C < 0,8 \text{ At\%}$ et $T > 2000 \text{ K}$ - sont de la forme :

$$Co \exp (-k_{\text{NbO}} \cdot t/n_V) \tag{VII-15}$$

On obtient cette expression à partir de (VII-14) si $k_{\text{NbO}} \gg 2k_{\text{NbO}_2} Co [1 - \exp(-k_{\text{NbO}} \cdot t/n_V)]$. Or, $[1 - \exp(-k_{\text{NbO}} \cdot t/n_V)]$ est rapidement voisin de un (0,5 au temps de demi-dégazage) et $2k_{\text{NbO}_2}$ est de l'ordre de k_{NbO} : $1/3 < k_{\text{NbO}_2}/k_{\text{NbO}} < 1$, suivant les auteurs, pour $T > 2000 \text{ K}$ (figure VII-8). Cela montre que la concentration n'est donnée par l'expression (VII-15) que si Co est petit ; ainsi pour $Co < 0,1 \text{ At\%}$, l'erreur maximum commise sera de 10 %. (L'erreur absolue sur les énergies d'activation est alors inférieure à 1 kcal, ce qui est tout à fait négligeable) : notons-le, cette limite de validité est en accord avec celle que nous avons fixée - pour d'autres raisons - au début du calcul : de ce point de vue, celui-ci est donc cohérent.

Nous avons d'autre part calculé k_{NbO} suivant le deuxième mode (d'après les résultats de la figure VII-4) : les résultats sont proches de ceux obtenus par la méthode (1) lorsque les concentrations utilisées sont faibles (figure VII-8, méthode (2)) ; ils s'en écartent à 2055 K et 2000 K, où nous avons procédé avec $0,5 \text{ At\%} < C < 1 \text{ At\%}$. Donc, la limite de validité de l'expression VII-13 donnée par GEBHARDT et alii [1] - soit 0,8 At% - semble erronée. Néanmoins, ces auteurs prolongent leurs dégazages jusqu'à des valeurs bien plus faibles de C ($< 0,1 \text{ At\%}$) où les approximations faites deviennent alors correctes.

Auteurs	Réf.	k_{NbO}	k_{NbO_2}	$Z(T)$
GEBHARDT et alii FROMM	1,10 2,11	$8,8 \cdot 10^{28} \exp(-\frac{130}{RT})$	$7,65 \cdot 10^{26} \exp(-\frac{111}{RT})$	$10^{31} \exp(-\frac{149}{RT})$
ROVNER et alii	5	$1,9 \cdot 10^{31} \exp(-\frac{156}{RT})$	$10^{32} \exp(-\frac{165}{RT})$	$3,5 \cdot 10^{30} \exp(-\frac{148}{RT})$
Nos résultats		$7,0 \cdot 10^{28} \exp(-\frac{129}{RT})$	$7,5 \cdot 10^{26} \exp(-\frac{113}{RT})$	$6,5 \cdot 10^{30} \exp(-\frac{145}{RT})$

Tableau VII-1 - Valeurs de k_{NbO} , k_{NbO_2} et $Z(T)$

C'est sans doute ce qui explique que les résultats de GEBHARDT et alii [1,10] sont malgré tout en bon accord avec les nôtres (cf tableau VII-1) ; on remarquera aussi la convergence des valeurs absolues prises par les différentes expressions de k_{NbO} , k_{NbO_2} (les différents résultats sont portés sur la figure VII-8). Par contre, rien ne justifie le désaccord avec ROVNER et alii [4] en ce qui concerne les expressions de k_{NbO} et k_{NbO_2} , d'autant plus qu'il y a accord relativement à $Z(T)$.

VII-42 - VERIFICATION DES HYPOTHESES

Nous devons justifier les hypothèses émises au début de ce calcul.

1° - Nous calculons le profil transversal de concentration en régime transitoire grâce au modèle proposé par CRANK [12], applicable à une feuille métallique, le flux de désorption étant de la forme $k.C$ (ici : $k_{\text{NbO}}.C$ en première approximation. Nous retenons D (coefficient de diffusion) = $1,47.10^{-2} \exp(-27,6/RT)$ - valeur de ANG [13] qui semble moyenne parmi les résultats rassemblés par KOFSTAD [14] -. Nous posons C_s = concentration superficielle (abstraction faite de l'équilibre surface-volume), C_c = concentration au centre du ruban et $\bar{C}$ = concentration moyenne de l'échantillon. L'épaisseur de ce dernier étant faible (30 μ) le calcul montre que, pendant le dégazage, on a à chaque instant (cf annexe IV) ($1700 \text{ K} < T < 2500 \text{ K}$) : $C_c - C_s < 10^{-2} \bar{C}$. Donc, ici, lors du régime transitoire, le gradient transversal de concentration est négligeable, compte tenu de la faible épaisseur de l'échantillon.

2° - L'hypothèse de l'équilibre entre la surface et le volume suppose que le passage entre les dernières couches volumiques et la surface est au moins aussi rapide que la diffusion à travers l'épaisseur de l'échantillon. C'est plausible, ce passage étant exothermique [6,7].

VII-5 - CONSTANTES DE VITESSE RAPPORTEES AUX RECOUVREMENTS

Nous ne disposons que de quelques séries de mesures expérimentales des flux en fonction des recouvrements (cf paragraphe VII-22). Il serait illusoire de chercher à les utiliser pour calculer les constantes de vitesse de désorption. Par contre, il nous semble intéressant de comparer ces résultats à ce que le modèle proposé au début de ce chapitre permet de prévoir (cf paragraphe VII-323).

VII-51 - DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

D'après l'équation VII-11 :

$$\ln \frac{Z_{\text{NbOx}}}{\theta^x} = \ln K_{\text{NbOx}} = (\ln v_{\text{NbOx}} n_s) - \frac{x\chi_o + L_{\text{Nb}} - D_{\text{NbOx}}}{RT} + \frac{x\alpha\theta}{RT}$$

Si l'on représente $\ln(Z_{\text{NbOx}}/\theta^x)$ en fonction du recouvrement θ , suivant des isothermes, on doit donc obtenir des droites qui se définissent de la manière suivante

(rappelons que $K_{\text{NbOx}} = k(T)_{\text{NbOx}} \cdot k^x(\theta, T)$: cf paragraphe VII-322) :

1°) A une constante ($\ln v_{\text{NbOx}} n_s$) près, leurs ordonnées à l'origine sont égales au facteur sous exponentielle de $k(T)_{\text{NbOx}}$ (terme indépendant des interactions latérales).

2°) Leurs pentes sont égales au coefficient de θ (soit $x\alpha/RT$) dans le terme $k(\theta, T)$ (terme représentant les interactions latérales).

On trace les isothermes expérimentales (figure VII-6).

La constante K_{NbOx} est égale à $k_{NbOx} \cdot K_{sv}$ (paragraphe VII-323) : d'après les valeurs de k_{NbOx} obtenues au paragraphe VII-41 et l'expression de K_{sv} donnée au paragraphe VI-43, on calcule les valeurs théoriques de $\ln K_{NbOx}$. On les place sur la figure VII-6, de manière à ce que la comparaison avec les données expérimentales soit la plus aisée possible.

L'accord est satisfaisant, aussi bien en ce qui concerne NbO que NbO₂. Ainsi les constantes de vitesse de désorption d'oxydes à partir de la phase adsorbée peuvent être présentées comme le produit d'un terme indépendant des interactions latérales et d'un terme qui représente ces interactions. Il s'avère de plus que les énergies d'activation que nous avons attribuées à ces termes rendent bien compte des résultats expérimentaux. Le modèle proposé à la rubrique VII-3 est donc vérifié, ainsi que les hypothèses qui le fondent. On retiendra donc les valeurs de K_{NbOx} auxquelles il conduit :

$$K_{NbO} = 6,4 \cdot 10^{30} \exp\left(-\frac{157-15 \theta}{RT}\right) \quad (VII-16)$$

et

$$K_{NbO_2} = 6,2 \cdot 10^{30} \exp\left(-\frac{169-30 \theta}{RT}\right) \quad (VII-17)$$

Les valeurs standard de l'enthalpie de formation de l'oxyde NbO à partir de la solution solide, de l'enthalpie de formation de l'oxygène moléculaire et du métal à partir de l'oxyde NbO et l'enthalpie de dissociation de l'oxygène moléculaire sont respectivement : $\approx -7,6$ kcal (paragraphe V-22) ; 97 kcal [15] et 118 kcal [16]. On obtient ainsi l'enthalpie de formation de l'oxygène atomique à partir de l'oxygène dissous, soit $\chi_O - \Delta H_{O_{sv}} \approx 148,4$ kcal. Puisque $\Delta H_{O_{sv}} = 28,1$ kcal (paragraphe VI-43), on déduit :

$$\chi = 176,5 - 15 \cdot \theta \quad (\text{en kcal})$$

Sur la figure VII-9, on a schématisé les énergies mises en jeu lors de l'adsorption et de la dissolution de l'oxygène dans le niobium.

VII-52 - FLUX DE DESORPTION A LA SOLUBILITE LIMITE

La solubilité limite est caractérisée par l'équilibre :



En régime stationnaire, la variance de ce système est unitaire : à chaque isotherme - ou isobare - de désorption correspond un point représentatif (p, T, c) (figures 1,2,3) où $Z_{NbOx} = Z_{LNbOx}$. En fait, la limite de solubilité franchie, les flux marquent pratiquement des paliers donnant les valeurs de Z_{LNbOx} (tableau VII-2).

	Z_{LNbO}	Z_{LNbO_2}
Résultats expérimentaux	$3,1 \cdot 10^{30} \exp(-137,5/RT)$	$7,0 \cdot 10^{30} \exp(-134/RT)$
Résultats calculés	$6,4 \cdot 10^{30} \exp(-142/RT)$	$6,2 \cdot 10^{30} \exp(-139/RT)$

Tableau VII-2 - Vitesses de désorption à la solubilité limite

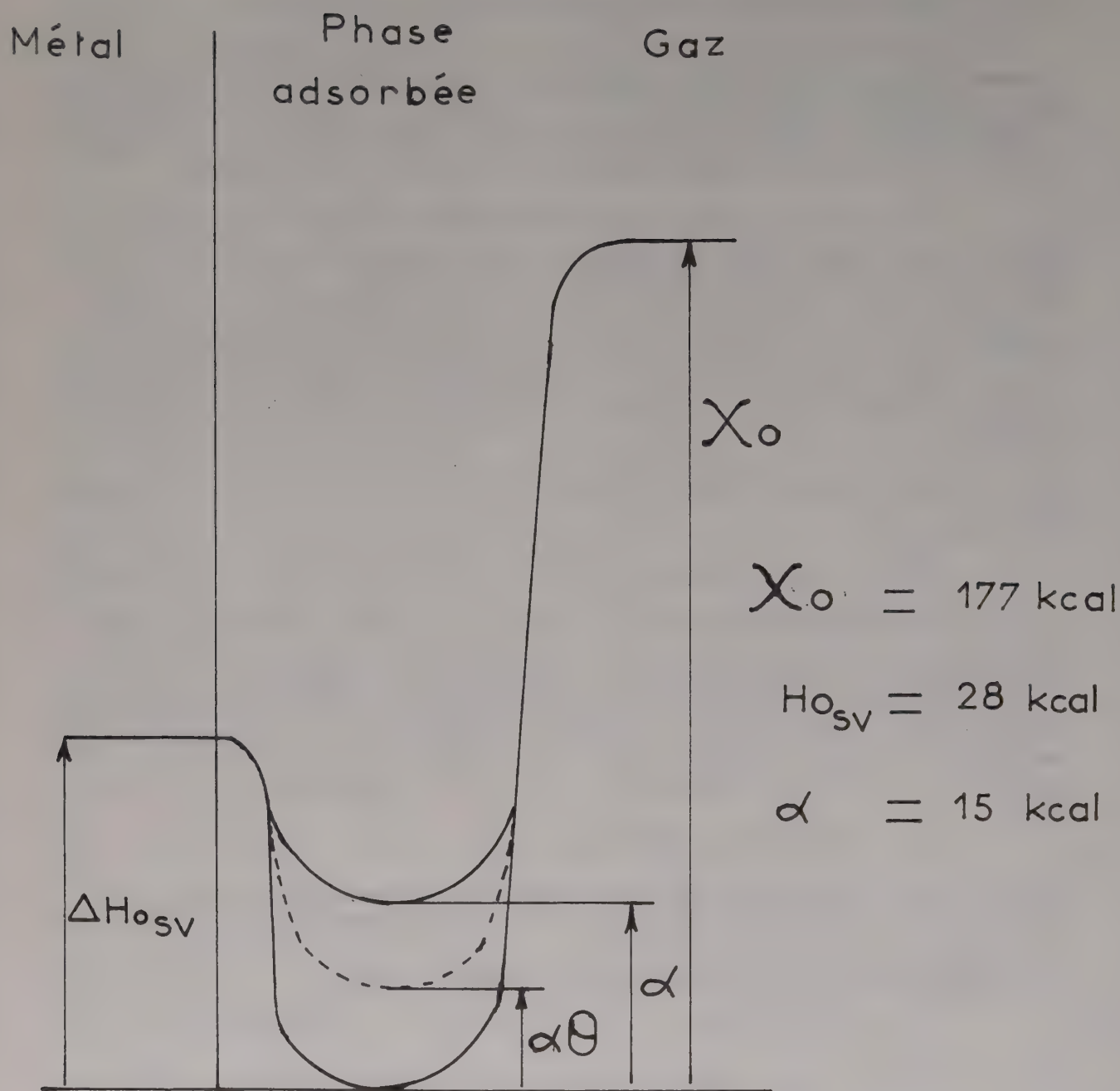


Figure VII-9 - Energies mises en jeu lors de l'adsorption et de la dissolution de l'atome d'oxygène

Or, l'expression $Z_{\text{NbO}} = K_{\text{NbO}_x} \cdot \theta^x$ permet de calculer $Z_{\text{L}_{\text{NbO}_x}}$, en donnant à θ la valeur un et en utilisant les expressions numériques (VII-16 et VII-17) des constantes K_{NbO_x} calculées au paragraphe VII-51. On constate sur le tableau VII-2 que les valeurs obtenues sont en bon accord avec l'expérience.

Remarque - Les résultats du tableau VII-2 sont assez proches de ce qu'ont calculé SCHUKAREV et alii [17], lors d'une étude de l'évaporation de NbO et NbO₂ à partir de NbO solide :

$$\begin{aligned} \langle \text{NbO} \rangle &\rightarrow (\text{NbO})_{\text{gaz}} & Z_{\text{NbO}} &= 10^{31} \exp(-137/RT) \\ 2\langle \text{NbO} \rangle &\rightarrow (\text{NbO}_2)_{\text{gaz}} + \langle \text{Nb} \rangle & Z_{\text{NbO}_2} &= 1,7 \cdot 10^{32} \exp(-138,9/RT) \end{aligned}$$

Tout se passe comme si, à la solubilité limite, la surface de la solution solide était couverte de monoxyde NbO : c'est ce que nous avons déjà postulé au paragraphe IV-53.

VII-6 - APPLICATIONS

Nous allons maintenant appliquer le modèle mis au point au régime stationnaire de désorption, au calcul des chaleurs de formation de NbO et NbO₂ et à la détermination des rendements de disparition par choc de l'oxygène sur la solution solide Nb-(O).

VII-61 - REGIME STATIONNAIRE

On a porté figure VII-10 les valeurs isobares de C en fonction de $1/T$, des valeurs les plus basses jusqu'à la limite de validité de $\theta \approx K_{\text{sv}} \cdot C$. On a aussi porté des résultats de FROMM et JEHN [3] sur le diagramme de la figure VII-9. L'accord est acceptable.

A l'intersection des courbes représentatives des flux de NbO et NbO₂, pour une pression donnée, donc des concentrations données, on a $Z_{\text{NbO}} = Z_{\text{NbO}_2} = (Z_{\text{NbO}})^2 / Z_{\text{NbO}_2} = Z(T)$. Cela se vérifie correctement sur la figure VII-3 - représentant les courbes isobares de désorption - où l'on a tracé $Z(T)$.

Aux faibles recouvrements et fortes températures (en bas et à gauche figure VII-3) les ordres de désorption de NbO et NbO₂ sont 1 et 2 par rapport à la pression à laquelle θ et C sont alors pratiquement proportionnels. Lorsque θ et C croissent, ces ordres diminuent.

VII-62 - CHALEURS DE FORMATION DE NbO et NbO₂

Rappelons les relations obtenues expérimentalement (tableau VII-3). Les chaleurs de formation de NbO et NbO₂ (D_{NbO} et D_{NbO_2}) s'en déduisent à l'aide de la valeur de $\chi_0 - \Delta H_{\text{Osv}}$, que l'on a calculée au paragraphe VII-51, soit 148,4 kcal. Pour ramener les enthalpies des réactions d'évaporation (tableau VII-3) à des valeurs standard, nous avons utilisé les corrections retenues par SCHUKAREV et alii [15] relativement à l'évaporation de NbO et NbO₂ à partir de NbO solide. Les chaleurs obtenues sont en bon accord avec celles de la littérature (tableau VII-4) : cela constitue une vérification supplémentaire de nos résultats expérimentaux.

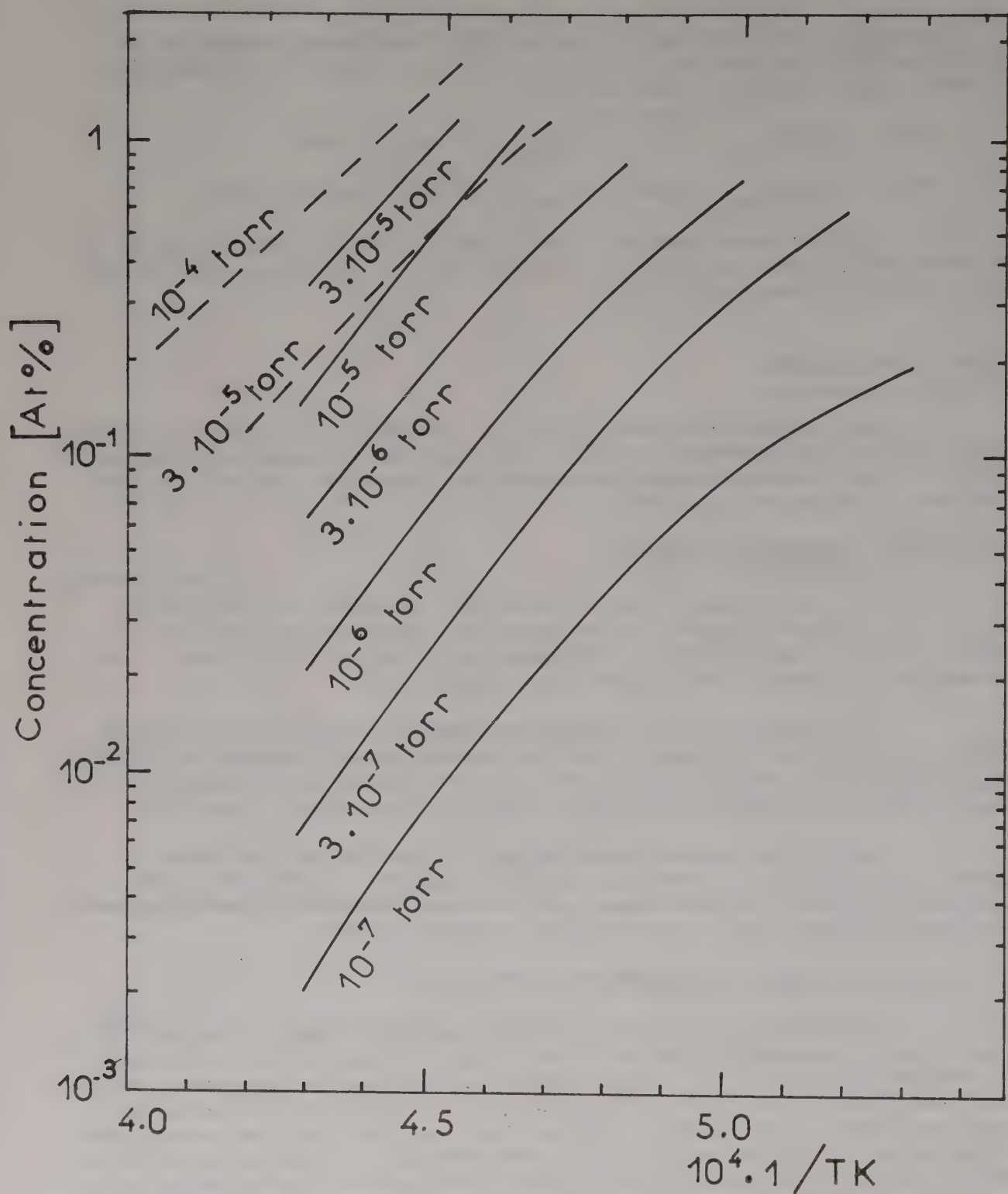


Figure VII-10 - Concentrations isobares d'oxygène (en trait pointillé, les résultats de FROMM ; en trait plein, ce travail).

Réactions	Energies d'activation des constantes k_{NbO}
$\langle \text{Nb} \rangle + [\text{O}]_{\alpha} \rightarrow (\text{NbO})$	$(\chi_{\text{O}} - \Delta H_{\text{O}_{\text{SV}}}) + L_{\text{M}} - D_{\text{NbO}} = 129 \text{ kcal}$
$\langle \text{Nb} \rangle + 2[\text{O}]_{\alpha} \rightarrow (\text{NbO}_2)$	$2(\chi_{\text{O}} - \Delta H_{\text{O}_{\text{SV}}}) + L_{\text{M}} - D_{\text{NbO}_2} = 113 \text{ kcal}$
$\langle \text{Nb} \rangle \rightarrow (\text{Nb})$	$L_{\text{M}} = 171 \text{ kcal}$

Tableau VII-3 - Enthalpies des réactions d'évaporation

L'énergie de liaison métal-oxygène en phase gazeuse est réputée être voisine de l'énergie de liaison de l'atome d'oxygène adsorbé. Cette règle nous aurait conduit à proposer $D_{\text{NbO}} = 176,5 \text{ kcal}$ et $D_{\text{NbO}_2} = 353 \text{ kcal}$: ces résultats sont très proches des données du tableau VII-4 .

Auteurs	Réf.	$D_0^\circ \text{NbO}$	$D_0^\circ \text{NbO}_2$
SHCHUKAREV et alii	17	180	341
VEDENEYEV et alii	18	180	-
Nos résultats		≈ 179	≈ 345

Tableau VII-4 - Chaleurs de dissociation de NbO et NbO₂ gazeux

Remarquons que la réaction directe de l'oxygène gazeux sur la surface-envisagée au début de cette discussion- conduirait à une autre écriture de l'énergie d'activation de désorption :

$$E_{\text{c}_{\text{NbO}}} = (\chi - \Delta H_{\text{SV}}) + L_{\text{Nb}} + \frac{1}{2} \Delta H_3 - D_{\text{NbO}}$$

$$E_{\text{c}_{\text{NbO}_2}} = 2(\chi - \Delta H_{\text{SV}}) + L_{\text{Nb}} + \Delta H_3 - D_{\text{NbO}_2}$$

(ΔH_3 = enthalpie de dissociation de l'oxygène moléculaire = 118 kcal), soit $D_{\text{NbO}} = 239 \text{ kcal}$ et $D_{\text{NbO}_2} = 463 \text{ kcal}$, ce qui est très éloigné des données bibliographiques. Ce mécanisme, rejeté pour des raisons cinétiques, est donc aussi peu probable du point de vue thermodynamique.

VII-63 - RENDEMENTS DE DISPARITION PAR CHOC DE L'OXYGENE

Nous avons déterminé les rendements de décomposition par choc bO_2 , en comparant, en régime stationnaire, le flux d'oxygène apporté à l'échantillon, soit

$$Z_{\text{O}_2} = b.P / \sqrt{2\pi \cdot m_{\text{O}_2} \cdot k \cdot T_{\text{O}_2}}$$

(m_{O_2} est la masse moléculaire de l'oxygène et T_{O_2} sa température absolue), au flux de désorption qui lui est égal :

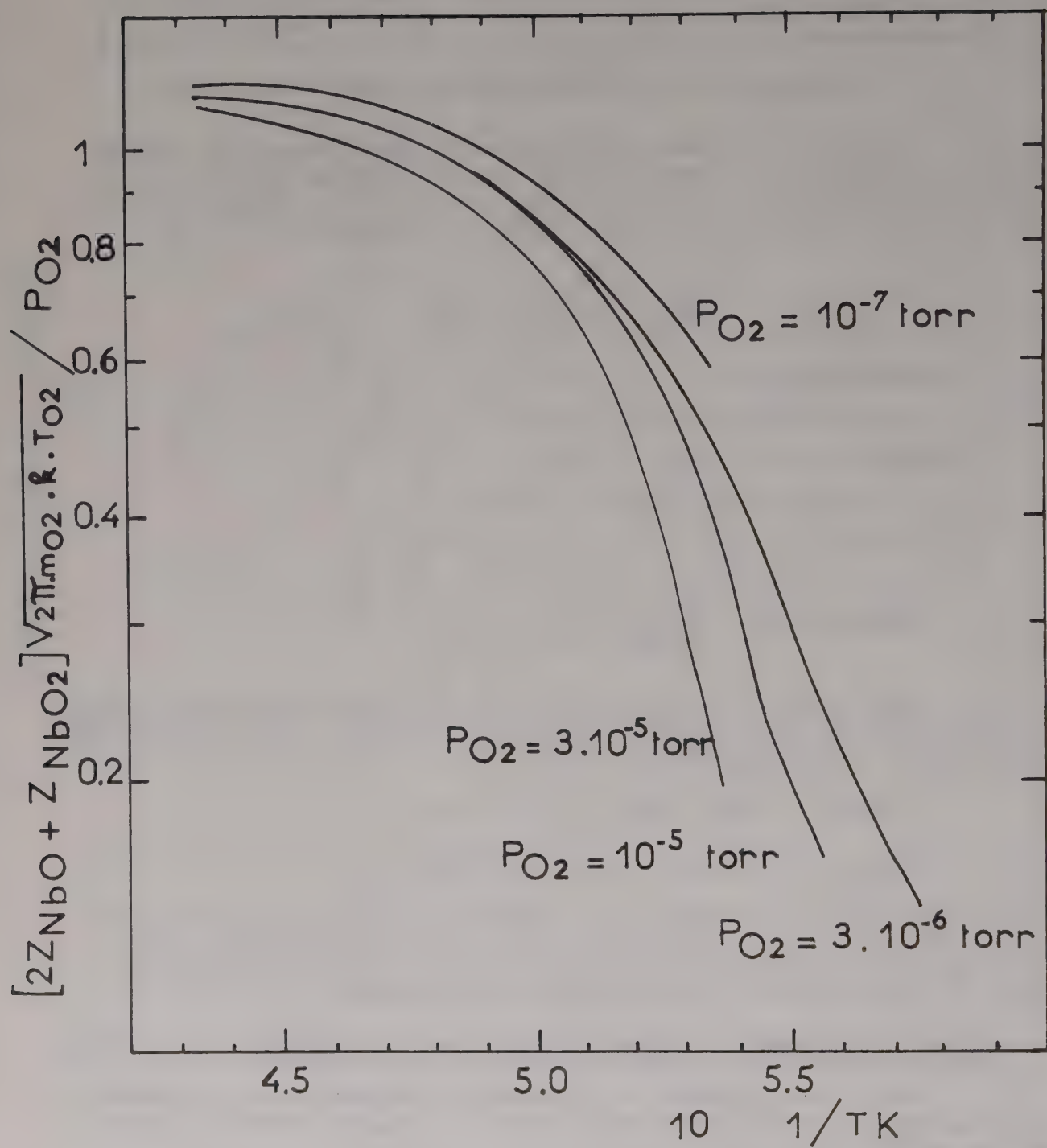


Figure VII-11 - Evolutions isobares de $(2ZrNbO + ZrNbO_2) \frac{\sqrt{2\pi \cdot m_{O_2} \cdot k \cdot T_{O_2}}}{P_{O_2}}$

$$b_{O_2} = (2 Z_{NbO} + Z_{NbO_2}) / (P / \sqrt{2\pi \cdot m_{O_2} \cdot k \cdot T_{O_2}}) \quad (VII-18)$$

Les résultats sont portés figure VII-11. A faible recouvrement, θ est proportionnel à P et $Z_{NbO_2} \ll Z_{NbO}$. Donc $b_{O_2} (\approx K_{NbO} \sqrt{2\pi \cdot m_{O_2} \cdot k \cdot T_{O_2}})$ est indépendant de la pression (figure VII-11). Par contre, au plus forts recouvrements, b diminue lorsque la pression augmente, pour une température donnée.

Aux hautes températures et concentrations très faibles, b_{O_2} est de l'ordre de l'unité tandis qu'aux basses températures et concentrations élevées, b_{O_2} tend vers une limite de 0,2. Cela est en bon accord avec les résultats de PASTERNAK et EVANS [6] ainsi qu'avec les nôtres (paragraphe VI-1) (les valeurs initiales de b_{O_2} obtenues sont légèrement supérieures à 1, ce qui est physiquement incorrect ; mais ces valeurs sont calculées indirectement et il s'agit seulement de remarquer qu'elles sont très proches des résultats bibliographiques connus). Nous n'avons pas mesuré b_{O_2} en fonction du recouvrement. Cependant, on peut supposer que le rendement de disparition est donné par la relation $b_{O_2} = [1 - (\theta/2)]^2$, comme à plus basse température (paragraphe VI-22) : les résultats que nous venons d'obtenir apportent une bonne preuve de la validité de cette hypothèse.

VII-7 - DISCUSSION

A notre connaissance, dans le cas de l'interaction oxygène-niobium, il n'a jamais été relevé de variations de la chaleur de désorption (ou de l'énergie de liaison de l'atome adsorbé : c'est la même grandeur, l'adsorption n'étant pas activée) en fonction du taux de recouvrement. Il n'existe pas non plus de données de ce genre en ce qui concerne l'interaction de l'oxygène avec les éléments voisins du niobium : tantale et vanadium (groupe Va) ou hafnium, zirconium et titane (groupe IVa).

Pourtant de telles variations sont très fréquentes [8] : on les rencontre par exemple dans les systèmes Pt-O₂ [5], Re-O₂ [5] et W-O₂ [19]. Leur ordre de grandeur va généralement d'une dizaine à plusieurs dizaines de kcal. Nos résultats sont donc très plausibles.

Notons que nos échantillons étant polycristallins, ils ne conduisent qu'à des valeurs statistiques. Les micrographies de la planche VII-a proviennent d'un échantillon ayant été réduit du tiers de son épaisseur ($1/3 \times 30 = 10\mu$) par désorption d'oxydes : sur le cliché 1, un grain apparaît nettement en relief. Sur le cliché 2 on constate qu'un grain est fortement attaqué. Textures et défauts jouent donc un rôle qui n'a pas été mis en évidence ici.

VII-8 - CONCLUSION

Nous avons étudié la désorption de l'oxygène à partir de la solution solide Nb-(O), dans tout le domaine d'homogénéité de cette dernière. Les expressions des constantes de vitesse des flux rapportées à la concentration volumique sont en bon accord avec les résultats de la littérature (en particulier avec ceux qui ont été obtenus par thermogravimétrie).

Le produit de ces constantes par la constante de transfert surface-volume - élevée à une puissance égale au rapport O/Nb de l'oxyde considéré - conduit aux expressions des constantes de vitesse de désorption à partir de la phase adsorbée. Celles-ci sont donc le produit de deux termes : l'un est indépendant des interactions latérales, l'autre est dû à ces interactions (il est égal à O/Nb fois le terme correspondant de la constante de transfert). Elles donnent accès à des données nouvelles pour le niobium (par exemple l'énergie de liaison de l'atome adsorbé).

Les expressions théoriques relatives à la désorption sont donc vérifiées: il s'avère que les formalismes qui avaient été jusque là appliqués aux seuls métaux ne dissolvant pas l'oxygène, rendent compte de la désorption à partir de la surface d'une solution solide. Ces formalismes présentent l'avantage de représenter les mécanismes réels (la désorption est de toutes manières le résultat d'une réaction superficielle) et, en conséquence d'être applicable à l'ensemble du domaine d'homogénéité de la solution solide.



a



b

Surface de la solution solide Nb-O après évaporation
d'oxydes à haute température

a - Grain (x 850) en relief montrant qu'il existe une
évaporation préférentielle à partir de certaines
faces cristallines. On aperçoit nettement en bas
et à droite que l'attaque est très importante aux
joints.

b - Ce détail est présenté à un plus fort grossissement
(x 4200)

BIBLIOGRAPHIE

- 1 E. GEBHARDT, E. FROMM et D. JAKOB
Z. Metallkde 55 (1964) 432
- 2 E. FROMM
Z. Metallkde 57 (1966) 540
- 3 E. FROMM et H. JEHN
Z. Metallkde 58 (1967) 61
- 4 L.H. ROWNER, A. DROWART, F. DEGREVE et J. DROWART
Final Report, AF 61 (O52) - 700 (1968)
- 5 B. WEBER et A. CASSUTO
Surface Science 39 (1973) 83
et Surface Science 43 (1973) 96
- 6 R.A. PASTERNAK et B. EVANS
J. Electrochem. Soc. 114 (1967) 452
- 7 H.H. FARRELL, H.S. ISAACS et MYRON STRONGIN
Surface Science 38 (1973) 31
- 8 D.O. HAYWARD et B.M.W. TRAPNELL
Chemisorption Butterwoords Ed. (Londres) 1964 pp 142-158
- 9 V.S. AGEIKIN, B.A. CHUIKOV, YU.G. PTUSHINSKII et N.P. VASKO
J. Vac. Sci. Techn. 9 (1972) 1241
- 10 E. GEBHARDT, E. FROMM et D. JAKOB
Z. Metallkde 55 (1964) 439
- 11 E. FROMM
J. Less - Common Metals 14 (1968) 113
- 12 J. CRANK
The mathematics of diffusion
Oxford University Press (Londres) (1956)
- 13 C.Y. ANG
Acta Met. 1 (1953) 123
- 14 P. KOFSTAD
High temperaturè oxidation of metals
J. Wiley Ed. (New-York) (1966)
- 15 G.V. SAMSONOV
The oxide handbook IFI-PLENUM (New-York) 1973 p. 97
- 16 V.I. VEDENEYEV, L.V. GURVICH, V.N. KONDRAT'YEV, V.A. MEDVEDEV, Ye.L. FRANKEVICH
Bond Energies Ionization Potentials and Electron Affinities
Edward Arnold Pub. (Londres) (1966) p. 118

- 17 S.A. SHCHUKAREV, G.A. SEMENOV, K.E. FRANTSEVA
Press. J. Inorg. Chem. 11 (1966) 129
- 18 V.I. VEDENEYEV, L.V. GURVICH, V.N. KONDRAT'YEV, V.A. MEDVEDEV,
Ye.L. FRANKEVICH
Ouvrage cité p. 42
- 19 J.C. BATTY et R.E. STICKNEY
J. Chem. Phys. 51 (1969) 4485

CHAPITRE VIII

CINETIQUE DE REACTION DE L'OXYGENE AUX BASSES TEMPERATURES : REGIME DIFFUSIONNEL

Nous avons vu qu'en dessous de 1000 ou 900 K la solution solide et les phases qui la côtoient - en particulier les sous-oxydes - ont un comportement complexe (chapitre V). Qu'en est-il alors du mécanisme de l'adsorption de l'oxygène ?

Les résultats de la littérature, obtenus dans ce domaine de température, ont conduit à des interprétations différentes. En dessous de 900 K, LEDERICH, BELLINA et O'NEAL [1-3] estiment que la réaction superficielle est contrôlée par la diffusion.

MOLLIMARD, BARDOLLE, SIMON, PERRIN et DALIBARD [4-6] observent qu'à une certaine température (900 K), dite de transition, la réactivité se modifie brutalement. L'énergie d'activation de la réaction, très faible au dessus de cette température (cf paragraphe VI-5) devient très élevée au-dessous et va de 15 kcal à 45 kcal en fonction de l'orientation du substrat. (Ce résultat est en contradiction avec l'hypothèse d'un régime diffusionnel, le niobium étant un métal isotrope puisque de structure cubique). Selon ces auteurs, la chimisorption est alors le processus déterminant.

Ces contradictions justifient largement une étude supplémentaire, objet du présent chapitre.

VIII-1 - RESULTATS

Les résultats ont été recueillis dans les enceintes A et D, entre 550 et 1000 K, sous $2 \cdot 10^{-8}$ à $2 \cdot 10^{-5}$ torr. Les températures sont mesurées par pyrométrie infra-rouge (paragraphe III-15). La limite d'utilisation de cette méthode est de 750 K, dans nos conditions expérimentales : pour estimer les plus basses températures, nous avons extrapolé une courbe donnant l'intensité en fonction de la température.

Sous une pression de $5 \cdot 10^{-6}$ torr, on a procédé à l'oxydation du niobium à 730 K et 920 K. Les rendements de disparition par choc bO_2 obtenus sont portés sur la figure VIII-1. A 920 K, on retrouve le type de variation étudié au chapitre VI, pour $T > 1000$ K. A plus basse température, après avoir suivi un temps le tracé précédent, le rendement décroît fortement, jusqu'à franchir la limite de sensibilité de nos appareils de mesure ($\text{bO}_2 < 10^{-3}$).

Plaçons-nous maintenant près de 1000 K, à une concentration suffisamment élevée (0,5 At% environ) pour que le rendement bO_2 ne varie pratiquement plus avec la teneur, décrivant ainsi une sorte de palier (cf paragraphe VI-2). Le signal Auger de l'oxygène atteint alors pratiquement la valeur correspondant à la solubilité limite, valeur que l'on a fixée à un. Descendons progressivement en température. Jusqu'à une certaine température, le rendement bO_2 reste constant (égal à 0,2-0,3) ainsi que le signal Auger. Puis bO_2 chute rapidement pour atteindre, de manière reproductible, (en fonction de la pression et de la température), un niveau pratiquement stationnaire (figure VIII-2 ; 700 K). Simultanément, le signal Auger croît. Si maintenant on augmente la température, bO_2 croît et le recouvrement décroît (figure VIII-2), les valeurs finales prises par ces deux grandeurs (à température

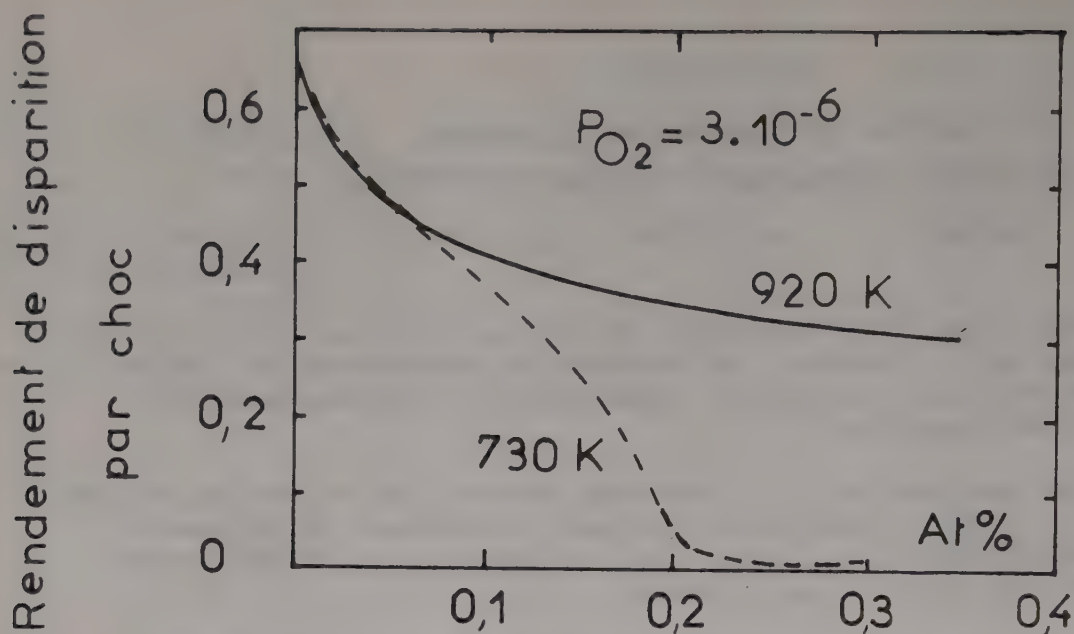


Figure VIII-1 - Rendements de disparition par choc de l'oxygène : régime réactionnel (920 K), régime diffusionnel (730 K)

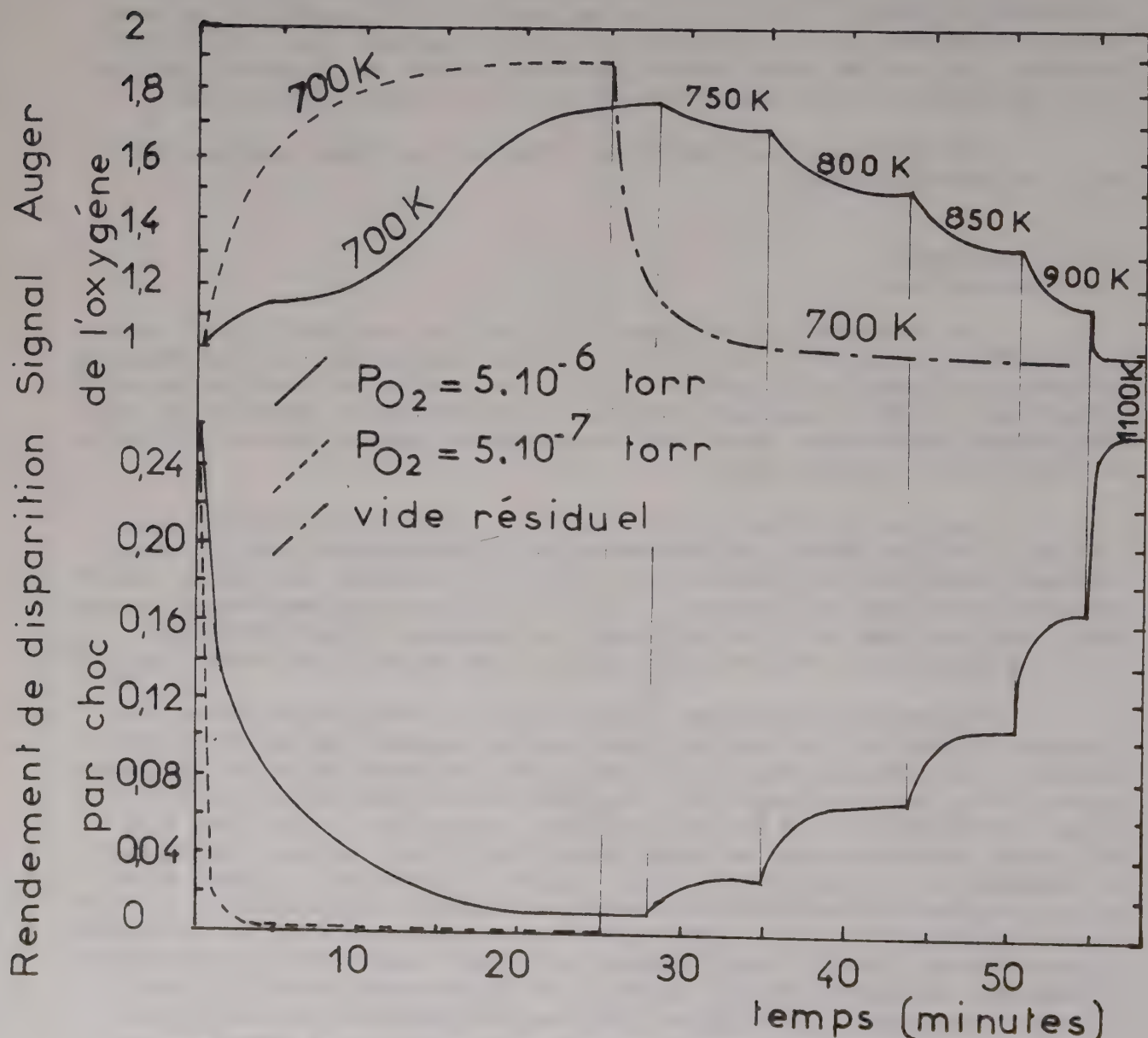


Figure VIII-2 - Variations simultanées du rendement de disparition par choc de l'oxygène et du signal Auger, en régime réactionnel.

suffisamment élevée) sont tout à fait comparables à leurs valeurs initiales. On fait correspondre le recouvrement unitaire au maximum atteint par le signal Auger (hauteur deux). On trace b_{O_2} en fonction de $1-\theta$ (figure VIII-3), tout au long du parcours décrit par la figure VIII-2. Les valeurs initiales (et finales) de b_{O_2} et θ sont respectivement 0,25 et 0,5 (correspondant au palier atteint par le rendement aux hautes températures). On rencontre deux types de situation suivant que l'on porte les points obtenus après atteinte d'un régime transitoire (descente brutale en température, en dessous de 1000 K : courbe ABC, figure VIII-3) ou stationnaire. Dans ce dernier cas, on constate que les résultats expérimentaux s'ordonnent suivant (courbe DCEA, figure VIII-3) :

$$b_{O_2} = (1 - \theta)^2 \quad \text{(VIII-1)}$$

On relève les évolutions de b_{O_2} sous diverses pressions : on obtient les courbes de la figure VIII-4. De celle-ci on déduit les flux d'oxygène (Z_{O_2}) pénétrant dans l'échantillon, que l'on porte sur la figure VIII-5 en fonction de l'inverse de la température. Tant que l'on se trouve sur les paliers de réactivité évoqués plus haut, Z_{O_2} présente une faible énergie d'activation apparente (1 à 2 kcal/mole) et est proportionnel à la pression (réaction du premier ordre). Les rendements b_{O_2} sont alors de 0,2-0,3. Puis, à partir d'une température $T(P)$ dépendant de la pression, b_{O_2} et Z_{O_2} décroissent (figures VIII-4 et VIII-5). Les flux qui sont régis par la relation :

$$Z_{O_2} = 2,7 \cdot 10^{21} \exp \left(- \frac{24}{RT} \right) \quad (\text{molécules/cm}^2 \cdot \text{sec}) \quad \text{(VIII-2)}$$

sont d'ordre zéro par rapport à la pression.

D'après cet ensemble d'expériences, le processus observé a toutes les caractéristiques d'un régime diffusionnel : la température $T(P)$ marque la transition entre ce dernier et le régime réactionnel qui apparaît aux plus hautes températures.

Si, le régime diffusionnel étant établi à une température donnée, on coupe l'arrivée d'oxygène, le recouvrement reprend progressivement la valeur qu'il avait en régime réactionnel (figure VIII-2). Si maintenant on introduit à nouveau l'oxygène, le rendement de choc a, au moins initialement, la valeur correspondant à ce même régime réactionnel. Soit maintenant un échantillon ayant été traité en régime réactionnel. Portons-le entre 600 et 900 K, sous ultra-vide : aucune de ses propriétés n'est modifiée.

Les expériences faites à partir du palier de réactivité ont été conduites sur tous les substrats répertoriés au cours du chapitre V ; la solution solide à divers degrés de saturation et la solution solide après précipitation d'oxydes et obtention de la position stable : aucune différence sensible n'a été relevée quant à la réactivité de l'oxygène.

VIII-2 - REGIME REACTIONNEL ET PASSAGE AU REGIME DIFFUSIONNEL

Le mode de variation des rendements b_{O_2} observé au-dessus de 1000 K (chapitre VI) se prolonge en-dessous de 1000 K (figure VIII-1), jusqu'à la température $T(P)$ (figures VIII-4 et 5). La diffusion deviendrait le processus déterminant à la place de la chimisorption, à partir de la température $T(P)$. Cela explique la forme des courbes de rendement à 730 K sous $5 \cdot 10^{-6}$ torr (figure VIII-1) où le régime réactionnel initial est progressi-

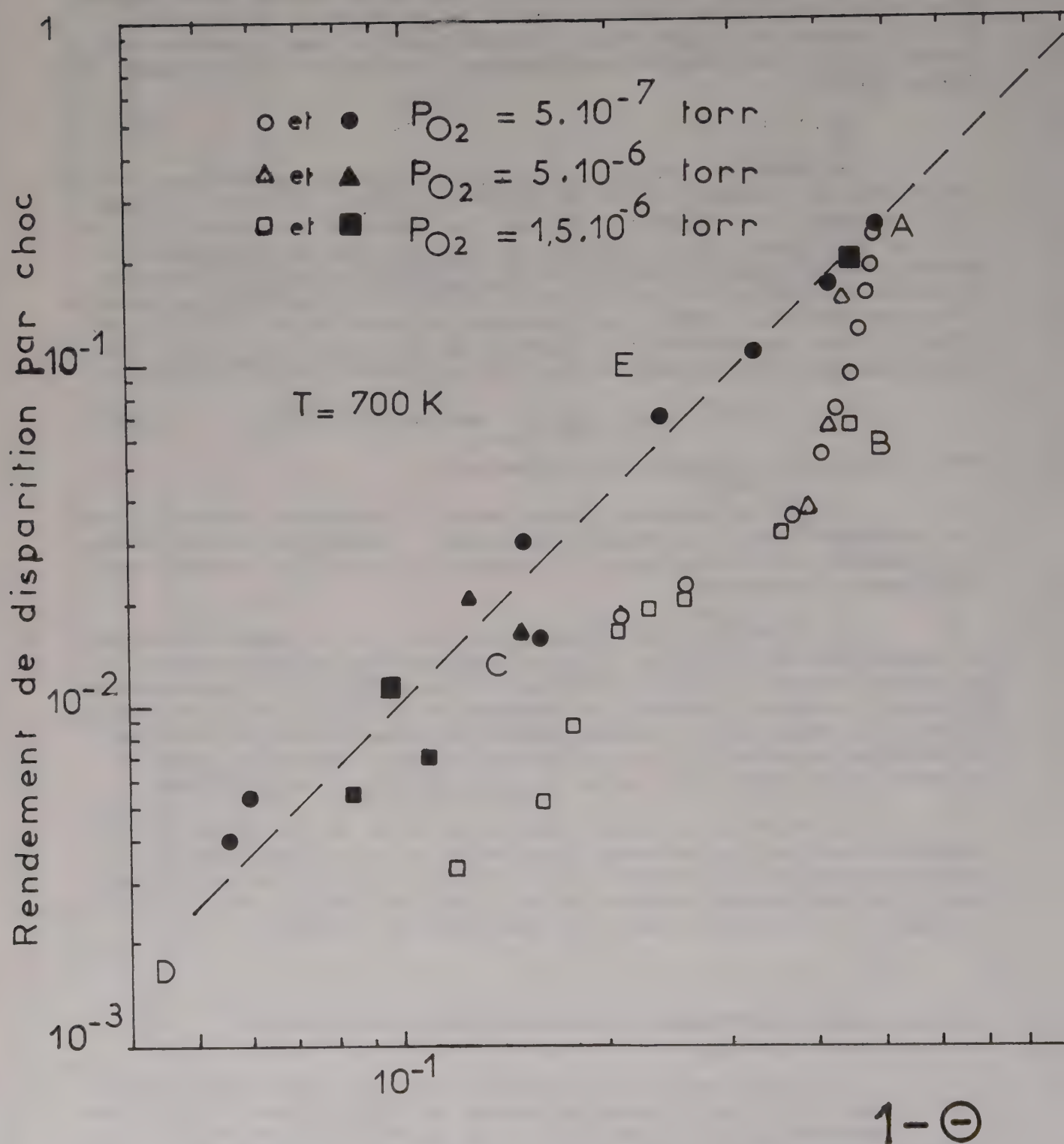


Figure VIII-3 - Régime transitoire (points clairs) et stationnaire (points noirs) de diffusion

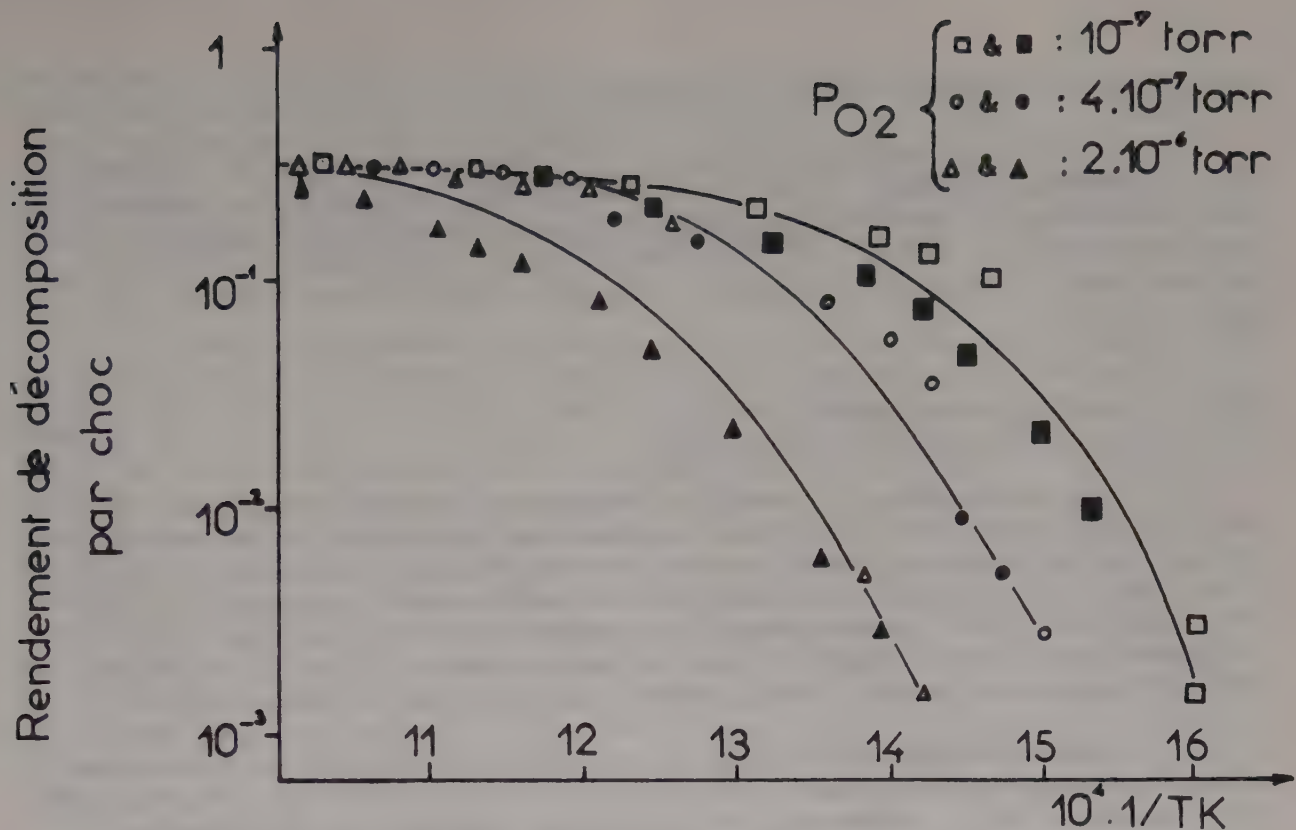


Figure VIII-4 - Rendements de disparition par choc de l'oxygène.
 (Points clairs : descente en température
 Points noirs : montée en température)

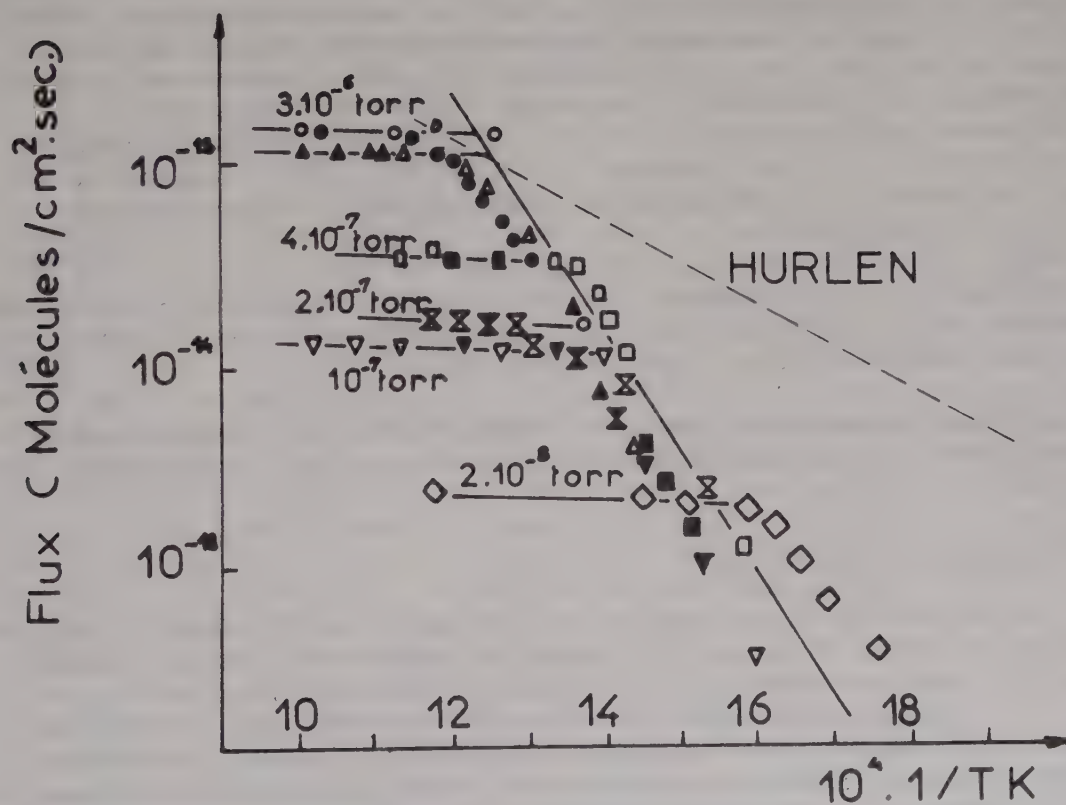


Figure VIII-5 - Flux d'oxygène absorbé
 (Points clairs : descente en température
 Points noirs : montée en température)

vement remplacé par le régime diffusionnel.

La température de transition $T(P)$ croît en fonction de la pression. PASTERNAK et EVANS [7] ont noté un phénomène similaire (une chute rapide du rendement en-dessous d'une certaine température qui augmente avec la pression) : ainsi ils l'observent jusqu'à 800 K sous 3.10^{-6} torr en excellent accord avec ce que nous relevons à cette même pression (figure VIII-5).

VIII-3 - REGIME DIFFUSIONNEL ($T < T(P)$)

La température de transition franchie, le signal Auger de l'oxygène s'accroît au-delà de la valeur un (maximum atteint en régime réactionnel), d'abord lentement, puis beaucoup plus rapidement, la première évolution étant d'autant plus observable qu'elle se déroule à pression plus faible (figure VIII-2). Simultanément, les rendements de disparition b_{O_2} décroissent, mais régulièrement : tout se passe comme si l'évolution finale accélérée du recouvrement n'avait aucune influence sur la réactivité.

Selon LEDERICH et alii [2,3] entre 720 et 920 K et sous des pressions d'oxygène comprises entre 3.10^{-6} et 3.10^{-4} torr, le régime diffusionnel s'instaure dès le début de l'oxydation. Il est suivi de près par la croissance d'un film d'oxyde superficiel, ainsi que le montre l'évolution des paramètres ellipsométriques, mesurés in situ. La diffraction d'électrons rapides révèle d'abord la formation de NbO_z , et ensuite celle de NbO_2 .

NbO_z se forme dès le début du processus de diffusion, tandis que NbO_2 , qui est le constituant du film superficiel, apparaît plus tard. C'est la diffusion à travers les couches volumiques placées en dessous du film d'oxyde (donc, en particulier, à travers NbO_z) qui est estimée être le processus déterminant de l'ensemble du phénomène. Soit C la concentration de la première couche située au delà du film de NbO_2 et C_0 la valeur limite de cette concentration (C_0 est atteinte à l'équilibre avec l'atmosphère de réaction). LEDERICH et alii proposent la condition aux limites suivante :

$$Z_{O_2} = \alpha (C_0 - C) \quad \text{(VIII-3)}$$

où α est une constante dépendant des unités choisies. Remarquons que LEDERICH et alii estiment C_0 à 25 At% O : cela correspondrait parfaitement à Nb_3O , formule trouvée par MONTFORT et alii [8] pour NbO_z .

Les deux étapes remarquées par LEDERICH et alii : diffusion puis formation du film d'oxyde, pourraient fort bien être liées à celles que nous observons.

VIII-31 - FORMATION DE NbO_z

L'étude systématique du régime diffusionnel a été faite à l'aide d'échantillons préparés au-dessus de 1000 K, et ayant suffisamment approché la solubilité limite pour que θ soit voisin de l'unité ($\theta \approx 0,5$) et b_{O_2} proche de 0,25. Nous attribuons donc la très faible variation initiale du signal Auger de l'oxygène (10 % environ) à la formation de NbO_z au niveau des premières couches volumiques. (En passant, cela apporte une confirmation de l'hypothèse faite au paragraphe IV-5, selon laquelle les premières couches volumiques ont peu d'influence sur la signal reçu). Par analogie avec la mesure des recouvrements superficiels, nous pouvons estimer que

cette variation du signal Auger est proportionnelle à l'augmentation de concentration qui résulte de l'apparition de NbO_2 , donc d'après la condition aux limites proposée par LEDERICH et alii [2] (relation VIII-3) proportionnelle au flux Z_{O_2} : c'est ce que l'on vérifie figure VIII-6 à la précision expérimentale près (le point où cette relation n'est plus observé correspond au début de la formation de NbO_2 ; il est marqué B sur les figures VIII-3 et VIII-6).

Ainsi le rendement b_{O_2} chute alors que le recouvrement superficiel ne se modifie pas : c'est aux propriétés de la première couche volumique qu'est due l'évolution de b_{O_2} . C'est par un raisonnement semblable que TARDIF [9] a expliqué les réactivités respectives du carbure de tungstène WC et du carbure de tantale TaC, en présence de pentane gazeux : cet auteur estime que la réaction ne peut avoir lieu que sur un site libre superficiel surmontant un site libre en deuxième couche. En surface, la proportion de sites libres est de 0,5 : en admettant que les éléments oxygène du composé NbO_2 formé en deuxième couche se placent tous en dessous des sites libres superficiels, c'est une proportion de ceux-ci égale à 0,33 ($=0,5 \times 0,66$ si $\text{NbO}_2 = \text{Nb}_2\text{O}_3$ [8]) ou à 0,25 ($=0,5 \times 0,5$, si $\text{NbO}_2 = \text{Nb}_2\text{O}_5$ [10]) qui restera libre. Le rendement b_{O_2} de la chimisorption dissociative de l'oxygène serait donc au minimum compris entre 0,11 ($\approx 0,33 \times 0,33$) et 0,06 ($\approx 0,25 \times 0,25$). Or, c'est bien à partir de valeurs de b_{O_2} comprises entre ces limites que l'accroissement rapide du recouvrement indique que NbO_2 commence à se former (point B : figure VIII-3) : le schéma proposé semble correct.

Cette discussion montre en outre que NbO_2 n'apparaît que lorsque les premières couches volumiques, formées de NbO_2 , sont complètes. (Notons que la reproductibilité du tracé du trajet ABC (figure VIII-3), quelques soient les conditions de pression et de température, montre déjà que NbO_2 commence à apparaître à partir d'une certaine valeur de la concentration, mais sans que l'on puisse préciser cette dernière) ; l'oxyde NbO_2 se construit sur le sous-oxyde NbO_x , qui subsiste [3].

VIII-32 - FORMATION DE NbO_2

Au cours de l'oxydation du titane entre 300 et 670 K, et entre 10^{-7} torr et 10^{-4} torr, SMITH [11] a relevé des phénomènes très semblables à ceux que nous décrivons ici (la comparaison est d'autant plus fondée que, tout comme le niobium, le titane dissout l'oxygène) : il apparaît un film superficiel de TiO_2 pouvant atteindre plusieurs centaines d'Angstroëms. Selon SMITH [11] qui l'a montré par la méthode des traceurs, l'oxyde TiO_2 se forme par diffusion du métal vers la surface, aux basses pressions, lorsque le film est mince et aussi par diffusion de l'oxygène à travers la couche de TiO_2 quand celle-ci est épaisse, aux pressions plus élevées : un état quasi-stationnaire est atteint lorsque la vitesse de formation de TiO_2 à la surface est égale à sa vitesse de disparition (par dissolution de l'oxygène) à l'interface avec le métal. Si l'échantillon est chauffé à la température à laquelle il a été préparé, l'épaisseur du film diminue ainsi que le signal Auger de l'oxygène. Mais ce dernier ayant repris la valeur qu'il avait sur la solution solide, il peut y avoir encore plusieurs centaines d'Angstroëms de TiO_2 . C'est de toutes manières bien plus que la profondeur d'échappement des électrons Auger : SMITH attribue la diminution du pic Auger de l'oxygène à l'accumulation superficielle des cations qui ne sont alors plus attaqués. Par analogie, nous supposons qu'il en est de même ici. Nous associerons les variations du signal Auger de l'oxygène non pas à l'épaisseur du film de dioxyde, mais à la concentration superficielle des différents ions (l'hypothèse faite au paragraphe IV-53, à savoir que le signal Auger est proportionnel au recouvrement superficiel, reste plausible).

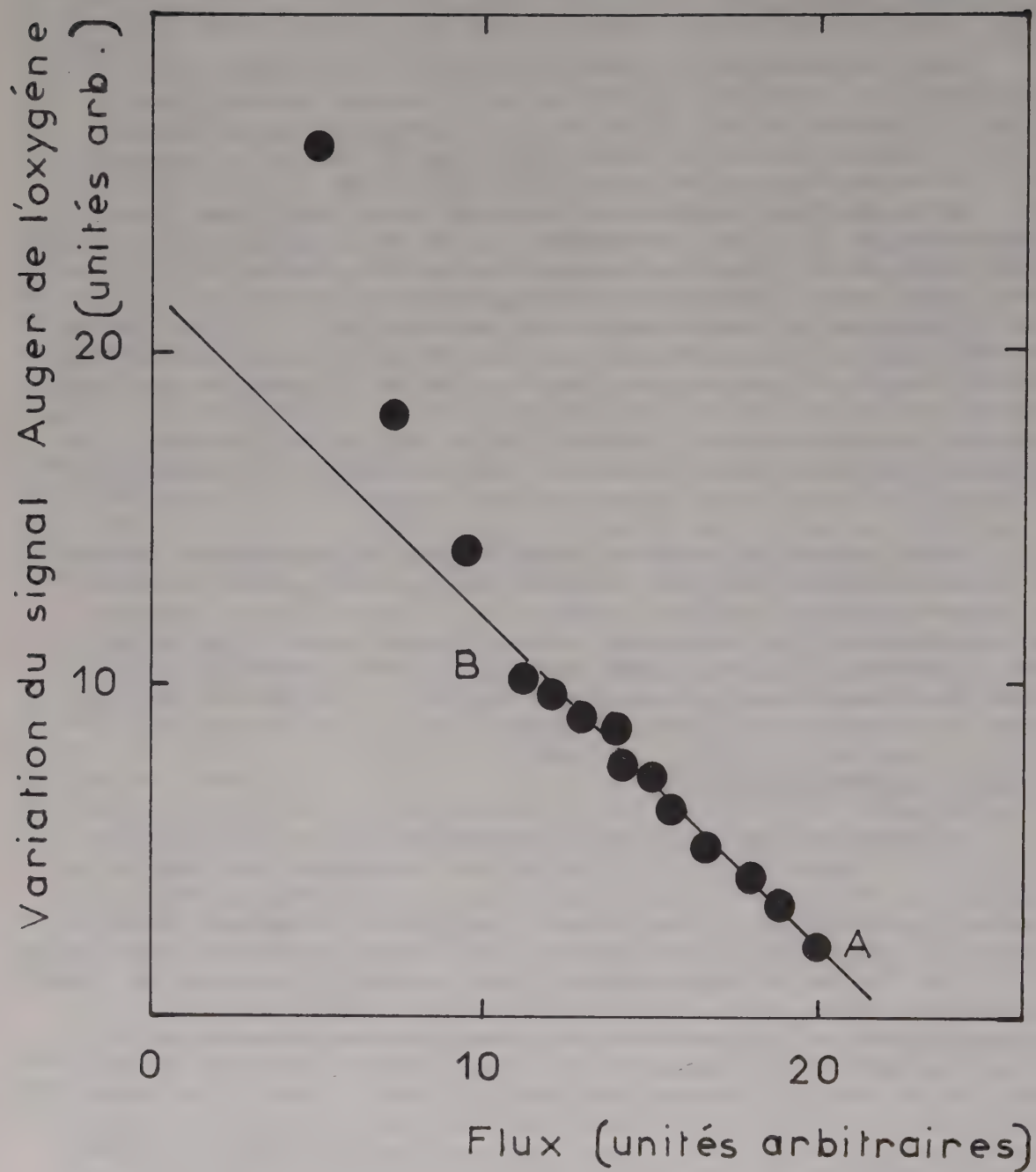


Figure VIII-6 - Variations du signal Auger à partir du recouvrement $\Theta = 0,5$ (A) en fonction du flux d'oxygène pénétrant dans l'échantillon

Lorsque NbO_2 se forme, on passe progressivement de B à C, qui est le point où le trajet ABC rejoint la courbe $b_{\text{O}_2} = (1-\theta)^2$ (figure VIII-3). En ce point, on atteint un régime quasi-stationnaire qui, comme dans le cas de l'oxydation du titane, doit correspondre à un film de NbO_2 d'épaisseur pratiquement constante pour chaque couple de valeurs de la pression et de la température (LEDERICH et alii [2,3] ont montré que de tels films se construisent : à 820 K, sous 10^{-4} torr, l'épaisseur atteinte est de 75 Å).

A partir du point C (figure VIII-3), une diminution de la température ou une augmentation de la pression mènera le long du trajet CD (D est défini par $\theta = 1$ et $b_{\text{O}_2} = 0$: ici, ce sera en fait $b_{\text{O}_2} < 10^{-3}$, limite de sensibilité de notre appareil). Une augmentation de la température ou une diminution de la pression conduira en un point de CEA. On se trouve placé sur la courbe $b_{\text{O}_2} = (1-\theta)^2$ dès que la couche de NbO_2 est construite et on s'y maintient tant que cette couche subsiste : si on détruit le film (en retournant au voisinage de A), il faut, pour le reconstituer, passer à nouveau par le régime transitoire, et suivre le trajet ABC.

Ainsi, en régime quasi-stationnaire, les phénomènes sont réversibles. Les figures VIII-4 et VIII-5, qui représentent des résultats obtenus en régime quasi-stationnaire (le régime transitoire - le trajet ABC - n'est pratiquement représenté par aucun point sur les figures citées), le montrent bien : les courbes représentatives de b_{O_2} ou de Z_{O_2} suivent le même tracé, que l'on descende ou que l'on monte en température.

Au chapitre VI, pour les températures supérieures à 1000 K, nous avons exprimé le rendement de disparition par choc b_{O_2} de la manière suivante (paragraphe VI-22) :

$$b_{\text{O}_2} = [1-(1-\beta)\theta]^2 \quad \text{avec } \beta = 0,5 \text{ et } \theta = 1 \text{ pour } \text{O/Nb} = 1$$

$[1-(1-\beta)\theta]$ représentait une proportion de "sites" dont nous n'avons pas su déterminer la nature avec certitude (sites réellement libres ? probabilité d'une adsorption sur un site occupé ?). En régime diffusionnel tout se passe comme si la proportion β de sites libres existait réellement et pouvait être occupée : l'expression VIII-1 : $b_{\text{O}_2} = (1-\theta)^2$ apparaît comme une généralisation de l'expression $b_{\text{O}_2} = [1-(\theta/2)]^2$, qui rend compte de l'ensemble des rendements de disparition par choc observés, d'une part au-dessus de la température $T(P)$ - lorsqu'il y a équilibre entre la surface et le volume - et d'autre part en dessous de cette température - en régime quasi-stationnaire de diffusion -.

Mais, lorsque le régime diffusionnel s'instaure nous ne sommes plus à proprement parler sur la solution solide : NbO_2 puis NbO apparaissent et occupent plusieurs dizaines de couches atomiques (au minimum). Les "sites" libres intervenant à haute température (au-dessus de $T(P)$) ne sont pas nécessairement les mêmes que ceux que l'on observe à basse température, compte tenu de la grande différence existant entre les substrats. Disons donc simplement que nous avons relié le mécanisme de chimisorption observé en régime réactionnel sur solution solide, aux mécanismes relevés en régime diffusionnel et lors de la transition entre ces deux régimes.

Remarque : On a étudié le régime diffusionnel à partir d'échantillons ayant une concentration volumique importante (telle que $\theta = 0,5$ aux températures d'expérience). Utilisons maintenant un échantillon initialement "pur". On constate :

- que la loi $b_{O_2} = (1-\theta)^2$ est suivie jusqu'à $b_{O_2} = 0,25$ et $\theta = 0,5$. Bien que l'équilibre surface-volume qui est sans doute respecté initialement ne le soit sans doute plus lorsqu'on atteint $b_{O_2} = 0,25$ (figure VIII-1 ; 730 K), on peut considérer qu'on forme d'abord la monocouche de NbO.

- que au-delà de $\theta = 0,5$ tout se passe comme cela a été décrit plus haut (régime transitoire, puis régime quasi-stationnaire). Ainsi, l'étude faite en utilisant des échantillons saturés peut s'appliquer quelle que soit la concentration initiale.

VIII-4 - ENERGIE D'ACTIVATION DE LA REACTION DE DIFFUSION

VIII-41 - ECHANTILLONS MONOCRISTALLINS

MOLLIMARD et alii [4-6] montrent qu'en-dessous de la température de transition, la réactivité a une énergie d'activation élevée, observable de manière reproductible [6], qui dépend de l'orientation cristalline du métal : les résultats de ces auteurs sont rassemblés tableau VIII-1. Les données qui

orientations	(100)	(110)	(111)	Polycristallin
Température de transition	590	640	650	≈ 700
Energie d'activation (T < température de transition) (kcal)	15	16	45	27

TABLEAU VIII-1

Energies d'activation relevées en-dessous de la température de transition (résultats de SIMON et BARDOLLE [6])

étaient a priori contradictoires avec l'hypothèse d'un processus limité par la diffusion à travers le métal, ne sont pas incompatibles avec une diffusion à travers le sous-oxyde NbO₂. STRINGER [12] a oxydé une sphère de niobium à différentes températures ; dans le domaine où le sous-oxyde NbO₂ (qui croît par plaquettes orientées) joue un rôle important dans la cinétique d'oxydation, cet auteur a observé que la réactivité est fortement influencée par l'orientation cristalline : les variations de l'énergie d'activation apparente du régime de diffusion pourraient se justifier d'après la position par rapport à la surface des chemins préférentiels de diffusion.

VIII-42 - ECHANTILLONS POLYCRISTALLINS

Sur des échantillons polycristallins, MOLLIMARD et alii [5-7] relèvent une énergie d'activation de 27 kcal, moyenne entre celles trouvées sur les différentes orientations. En bon accord avec ce résultat, nous avons trouvé 25 kcal.

HURLEN [13] a procédé à l'oxydation du niobium dans le même domaine

que celui dont il est question ici, mais sous des pressions beaucoup plus élevées ($> 10^{-2}$ torr). Selon cet auteur, au-dessus de 1 torr, le début de l'oxydation, qui a lieu sur solution solide, suit une loi linéaire et la vitesse de réaction est indépendante de la pression. Cette loi est très compatible avec nos observations, mis à part que HURLÉN trouve une énergie d'activation de 14,8 kcal.

Si l'on porte figure VIII-4 la courbe de flux que permet de prévoir l'équation de HURLÉN, on constate que cette courbe conduit à des ordres de grandeur des flux qui sont voisins de ce que nous trouvons. Si l'on adopte le mécanisme d'oxydation retenu par SMITH [11] (paragraphe VIII-32), la vitesse d'oxydation dépend de la diffusion du métal et de l'oxygène à travers l'oxyde NbO_2 et de la diffusion de l'oxygène à travers NbO_2 . Les constantes de diffusion à travers les milieux n'étant pas connues et en l'absence de données sur l'évolution de l'épaisseur quasi-stationnaire du film avec les conditions de température et de pression, il n'est pas possible de calculer les vitesses d'oxydation (ainsi que le permet, théoriquement, le modèle de WAGNER [14]).

En tous cas, on peut concevoir qu'entre les résultats de HURLÉN [13] et ceux de MOLLIMARD et alii [4-6] ou les nôtres, les conditions aux limites puissent évoluer, provoquant ainsi une variation de l'énergie d'activation apparente de la vitesse d'oxydation. Cette question reste à préciser, mais il est très intéressant de constater que le même mécanisme peut rendre compte à la fois de résultats obtenus au voisinage de la pression atmosphérique et de résultats recueillis sous très basses pressions.

VIII-5 - CONCLUSION

La mesure simultanée des rendements de disparition par choc et du signal Auger de l'oxygène nous a permis de mettre en évidence la transition entre le régime réactionnel et le régime diffusionnel, ainsi que la situation quasi-stationnaire qui correspond à ce dernier.

De plus ces phénomènes sont reliés aux observations faites au-dessus de 1000 K. Le rendement de disparition de l'oxygène suit jusqu'aux limites du régime diffusionnel la loi déterminée à plus haute température. Pendant la phase transitoire, il s'altère du fait de l'occupation de la première couche volumique. Enfin en régime quasi-stationnaire de diffusion, tout se passe comme si les deux types de sites intervenant dans la chimisorption en régime réactionnel, pouvaient être réellement occupés.

Plusieurs points restent obscurs. L'expression de la constante de transfert déterminée au-dessus de 1000 K n'est sans doute pas correcte entre 1000 K et la température $T(P)$, compte tenu de la modification de la concentration limite, observée en régime réactionnel : seule une étude simultanée de la concentration et du recouvrement permettrait de discuter cette question (cela nécessiterait des conditions expérimentales meilleures que les nôtres et en particulier un meilleur vide résiduel). Le régime de diffusion est encore bien peu connu : il semble qu'en l'état actuel des connaissances une étude de l'épaisseur quasi-stationnaire en fonction de la température et de la pression pourrait apporter beaucoup (l'ellipsométrie rendant de telles mesures possibles).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R.J. LEDERICH et J.J. BELLINA, Jr.
J. Opt. Soc. Am. 60 (1970) 1697
- 2 J.J. BELLINA, R.J. LEDERICH et J.E. O'NEAL
J. Appl. Phys. 43 (1972) 287
- 3 J.E. O'NEAL, R.J. LEDERICH et J.J. BELLINA, Jr.
Metall. Trans. 3 (1972) 599
- 4 D. MOLLIMARD, J. BARDOLLE, D. SIMON, C. PERRIN et G. DALIBARD
Rev. Phys. Appl. 5 (1970) 599
- 5 D. SIMON et J. BARDOLLE
C.R. Acad. Sci. Paris 272 (1971) 1800
- 6 D. SIMON et J. BARDOLLE
25° Réunion Société de Chimie Physique, Dijon 8-12 Juillet 1974
- 7 R.A. PASTERNAK et B. EVANS
J. Electrochem. Soc. 114 (1967) 452
- 8 Y. MONFORT, A. MAISSIEU, G. ALLAIS et A. DESCHANVRES
J. of Crystal Growth 13/14 (1972) 829
- 9 A. TARDIF
Thèse Nancy (1972)
- 10 J. NIEBUHR
J. of the Less-Common Metals 11 (1966) 191
- 11 T. SMITH
Surface Science 38 (1973) 292
- 12 J. STRINGER
Acta Met. 17 (1969) 1227
- 13 T. HURLEN
J. Inst. Metals 89 (1960-1) 273
- 14 C. WAGNER
Z. Physik. Chem. B21 (1933) 25

CINQUIEME PARTIE

CONCLUSIONS

CONCLUSIONS

Le but de ce travail, mené entre 550 et 2350 K sous basses pressions, était de faire apparaître et de lier entre eux les mécanismes mis en jeu lors de l'interaction de l'oxygène avec la solution solide niobium-oxygène : l'adsorption de ce gaz, sa désorption et sa répartition dans le solide. Trois paramètres nous ont paru décrire au mieux le système considéré : le rendement de disparition par choc - qui rend compte de la réaction du gaz avec le métal -, la concentration volumique et le taux de recouvrement superficiel - qui caractérisent l'échantillon.

Notre objectif étant l'étude de la solution solide, nous avons d'abord cherché à connaître ses propriétés et les bornes de son domaine d'existence : au-dessus de 1000 K, la limite de solubilité est le lieu d'un équilibre stable entre l'oxygène dissous et le monoxyde ; en-dessous de 1000 K, par contre nous avons montré que la solution est sursaturée et dans un état métastable. Il était ensuite logique d'étudier l'adsorption dans un domaine exempt de désorption ($T < 1700$ K), où la solution solide est bien définie ($T > 1700$ K), et où la chimisorption étant le phénomène déterminant, les processus de répartition sont rapides. C'est la situation la plus simple : nous avons pu en observer les prolongements en régime de désorption ($T > 1700$ K) d'une part et jusqu'au régime réactionnel (qui apparaît au-dessous d'une certaine température $T(P)$ ($T(P) < 1000$ K) dépendant de la pression) d'autre part. En ce qui concerne le régime réactionnel, nous avons montré :

- que la chimisorption dissociative de l'oxygène est directe et non activée et que la surface comporte deux types de sites : les premiers sur la partie non recouverte, les seconds sur la partie couverte où tout se passe comme si à chaque atome métallique correspondait un site libre (de ce deuxième type) et un atome d'oxygène adsorbé.

- que la constante de transfert surface-volume est le produit de deux termes. L'un est indépendant des interactions latérales : il n'est fonction que de la température ; l'autre est le reflet de ces interactions : il dépend du recouvrement superficiel et de la température.

- que les constantes de vitesse de désorption d'oxydes à partir de la phase adsorbée, sont elles aussi le produit de deux facteurs : celui qui est dû aux interactions latérales est égal au terme correspondant de la constante de transfert (en égard au nombre d'atomes d'oxygène entraînés par molécule désorbée).

Lors du passage du régime réactionnel au régime diffusionnel, puis lorsque ce dernier est instauré, nous montrons comment évolue le rendement de disparition par choc de l'oxygène, à partir de ce qu'il était en régime réactionnel.

En ce qui concerne l'adsorption, la constante de transfert surface-volume et la désorption, plusieurs modèles développés dans la littérature ont été discutés au cours de cette étude. Quels progrès avons-nous réalisés par rapport à eux ? L'idée que la surface du niobium, présente deux types de sites, lors de la chimisorption de l'oxygène a déjà été avancée, mais rien n'a été dit quant à ce qu'ils représentent : si leur nature reste à fixer (sites réellement libres ou sites occupés efficaces du point de vue de l'adsorption de l'oxygène ?), nous pensons avoir précisé leur rôle. Les expressions de la

constante de transfert qui ont été calculées jusque là sont indépendantes du recouvrement superficiel ; de plus, les auteurs ayant étudié la solution solide niobium-oxygène utilisent, pour définir cette constante, une relation qui n'a plus de sens lorsque l'on approche de la concentration limite : l'expression que nous proposons a l'avantage de permettre le calcul sur tout le domaine d'existence de la solution solide. On peut faire le même constat quant aux expressions des flux de désorption d'oxydes : dans le cas des métaux qui dissolvent l'oxygène, la littérature propose un modèle où les flux sont rapportés aux concentrations volumiques, et qui n'est correct qu'aux faibles concentrations ; à l'inverse les équations des flux que nous avons déterminées sont rapportées aux recouvrements superficiels : elles s'identifient aux relations théoriques relatives à la désorption (qui n'avaient jusque là été vérifiées que dans le cas de métaux ne dissolvant pas l'oxygène) et s'étendent à tout le domaine d'existence de la solution solide. Donc, en faisant apparaître les énergies de liaison et d'interaction superficielles et en composant les équations provenant d'un modèle de chimisorption, d'un modèle de désorption et du phénomène de transfert entre la surface et le volume de l'échantillon, nous avons donné une image unique de la solution solide niobium-oxygène prise dans tout son domaine d'existence (dans les conditions de température et de pression où elle est homogène (régime réactionnel) et stable ($T > 1000 \text{ K}$)).

Un premier prolongement de ce travail peut consister à approfondir certaines questions :

- Nous avons supposé que les atomes d'oxygène de l'adsorbat sont uniformément répartis à la surface de l'échantillon et négligé les conséquences thermodynamiques de la formation d'éventuels composés bidimensionnels. Cette hypothèse simplificatrice, qui permet de considérer que l'énergie de liaison superficielle varie linéairement avec le recouvrement, n'est sans doute vraie qu'en première approximation : la solution solide niobium-oxygène présente en effet de nombreux composés superficiels (Nb_6O , Nb_3O [1], NbO , NbO_2 [2]) auxquels on est en droit de penser que correspondent des valeurs différentes de l'énergie d'interaction latérale. Ainsi, une étude plus fine de celle-ci permettrait peut-être de localiser certaines transitions superficielles (par exemple, le passage de l'adsorbat dispersé (faible recouvrement) à une phase superficielle (recouvrement moyen) [3,4]), en particulier aux températures élevées où elles ne sont pas accessibles par diffraction d'électrons.

- Dans le domaine des basses températures, deux questions importantes restent à examiner : l'expression de la constante de transfert surface-volume rapportée à la solution solide sursaturée (en régime réactionnel en-dessous de 1000 K) et le mécanisme du régime diffusionnel (dans ce sens, une étude des variations de l'épaisseur quasi-stationnaire du film d'oxyde superficiel avec la température et la pression - par exemple par ellipsométrie - serait très intéressante).

Au moins par les mécanismes qu'il met en évidence, ce travail nous paraît pouvoir être appliqué à d'autres systèmes ou généralisé :

- Le peuplement des joints de grains, qui joue un rôle important par rapport à la diffusion, la corrosion et les propriétés mécaniques, est souvent délicat à déterminer. Or, dans un métal, les joints de grains peuvent être estimés équivalents à la surface [5] : les phénomènes de transfert surface-volume donnent sans doute accès aux phénomènes de transfert joints de grains-volume.

- le modèle proposé pour rendre compte de la chimisorption de l'oxygène

a été étendu à la chimisorption de la vapeur d'eau : il pourrait bien s'avérer utile lors de la chimisorption d'autres composés oxygénés (N_2O , NO , NO_2 par exemple : comme dans le cas du rhénium et du platine où les chimisorptions respectives de N_2O et O_2 ont pu être reliées entre elles).

- par analogie, on peut penser que les résultats de notre étude (modes de chimisorption et influence du recouvrement superficiel sur l'énergie de liaison) s'étendent à d'autres métaux qui dissolvent l'oxygène : ainsi, dans le cas de la solution solide tantale-oxygène une valeur de la constante de transfert surface-volume a été calculée (indépendamment du recouvrement) et la chimisorption de la vapeur d'eau a pu être expliquée en considérant qu'il y a deux types de sites superficiels (dont on ignore la nature). [6]. Il est logique de postuler que pour toute solution solide métal-oxygène ($Me-(O)$) homogène et stable, l'énergie de liaison de l'atome adsorbé présentera un terme dû aux interactions latérales qui apparaîtra aussi bien dans la constante de transfert surface-volume que dans les constantes de vitesse de désorption (au prorata du nombre d'atomes d'oxygène que contient la molécule désorbée). Mais existe-t-il systématiquement deux types de sites à la surface des solutions solides $Me-(O)$? Ou, plus précisément : quels sont les rôles respectifs de la partie couverte et de la partie libre de la surface, au cours de la chimisorption de l'oxygène sur les solutions solides $Me-(O)$? Cette question reste à résoudre.

La littérature est d'une grande pauvreté en ce qui concerne les surfaces des métaux qui dissolvent l'oxygène et les conséquences superficielles de l'adsorption de ce dernier. Ce n'est qu'en abordant d'autres systèmes métal-oxygène, que l'on pourra recueillir des éléments de comparaison, généraliser éventuellement le modèle relatif aux interactions latérales dans l'adsorbat et, .
petu être, répondre à la dernière question posée.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 T.W. HAAS, A.G. JACKSON et M.D. HOOKER
J. Chem. Phys. 46 (1967) 3025
- 2 H.H. FARRELL et M. STRONGIN
Surface Science 38 (1973) 18
- 3 J. OUDAR
25° Réunion Internationale de la Société de Chimie Physique
Dijon - 8-12 Juillet 1974
- 4 J.L. DOMANGE
Colloque de Physique et Chimie des Surfaces
Brest - 23-25 Mai 1973 et Le Vide n° 163-165
- 5 J.P. LANGERON, S. BOUQUET et P. AILLOUD
2° Colloque International sur les Applications des Sciences
et Techniques du Vide aux Revêtements et Etats de Surface
(AVIRES II) Lyon - 19-22 Septembre 1972 et supplément à la
Revue Le Vide n° 158
- 6 A. TARDIF
Thèse Nancy (1972)

NOMENCLATURE

A	Potentiel d'ionisation
a	Paramètre de réseau cristallin
B	Rendement global d'un réacteur
b	Rendement de disparition par choc
C	Concentration en At %
C_L	Concentration limite en At %
D	Constante de diffusion
D	Energie de dissociation de molécules à l'état gazeux (avec en indice la nature de la molécule)
E	Energie d'activation
e	Epaisseur des échantillons
H	Enthalpie
H	Enthalpie
h	Constante de Plank
I	Intensité d'un signal reçu au spectromètre de masse
K_ω	Constante de la loi de Matthiessen
K_{sv}	Constante de transfert surface volume (faisant correspondre le recouvrement à un "taux d'occupation" volumique C/C_L)
K_{sv}	Constante de transfert surface volume (faisant correspondre le recouvrement à la concentration)
K_{NbOx}	Constante de vitesse de désorption rapportée au recouvrement
k_{NbOx}	Constante de vitesse de désorption rapportée à la concentration
$k(T)$	Terme indépendant des interactions latérales dans les constantes K et K
$k(\theta, T)$	Terme d'interaction latérale dans les constantes K et K
k	Constante de Boltzmann
L_{Nb}	Chaleur de sublimation du niobium
L	Longueur fictive réactive du ruban
ℓ	Longueur fictive non réactive du ruban
M	Masse molaire
m	Masse moléculaire
m_v	Masse volumique
N	Nombre d'Avogadro
n_s	Nombre de sites d'adsorption par cm^2 de surface
n_v	Nombre de sites de volume par cm^2 de surface
P	Pression

R	Constante de gaz parfait
R	Résistance électrique
T	Température
t	Temps
V	Energie des électrons ionisants dans la source d'un spectromètre de masse
$\bar{v}$	Vitesse d'agitation thermique
x	Coefficient stoechiométrique des oxydes volatils
Z	Vitesse de réaction (adsorption ou désorption)
Z(T)	Rapport $(Z_{\text{NbO}})^2/Z_{\text{NbO}_2}$
α	Coefficient de θ dans l'expression de K, K et x
α	Coefficient de collage de l'oxygène sur une surface libre de niobium
α'	idem dans le cas de la vapeur d'eau
β	Probabilité pour qu'un site occupé soit efficace lors de l'adsorption de l'oxygène sur la solution solide niobium-oxygène
β'	idem dans le cas de la vapeur d'eau
γ	Gain de la multiplicatrice d'électrons
γ	Coefficient d'activité
ϵ_λ	Pouvoir émissif monochromatique
Θ	Recouvrement en régime diffusionnel ($\Theta = 1$ pour O/Nb = 2)
θ	Recouvrement en régime réactionnel ($\theta = 1$ pour O/Nb = 1)
λ	Coefficient d'étalonnage des signes I recueillis au spectromètre de masse
μ	Potentiel chimique
η	Potentiel chimique de référence
ν	Terme préexponentiel
σ	Section efficace d'ionisation
χ	Energie de liaison métal-oxygène adsorbé

N.B. - Certaines lettres représentent plusieurs grandeurs. Mais soit grâce à des indices, soit du fait des positions occupées dans le texte, il ne peut y avoir d'ambiguïté lors de la lecture du mémoire

ANNEXES

ANNEXE I

EVOLUTION DE LA TEXTURE DES RUBANS DE NIOBIUM LORS DU TRAITEMENT THERMIQUE PREALABLE

Le ruban brut présente une texture classique de laminage (planche AI-a1) qui se compare parfaitement à celle obtenue par HAESSNER et MAYER-ROSA [1], reproduite planche AI-a2, à partir de niobium laminé à 98 % à la température ambiante. On peut la schématiser par diverses orientations idéales, ainsi que le rapporte COULOMB [2] : $\{001\} \langle 110 \rangle$, $\{\bar{1}12\} \langle 110 \rangle$, $\{1\bar{1}1\} \langle 110 \rangle$ et $\{111\} \langle 211 \rangle$.

AI-1 - RESULTATS

Au cours du traitement thermique préalable, on peut observer trois étapes successives :

- à partir de 1600 K, se forment des grains de tailles très voisines, nettement dessinées, d'un diamètre moyen de 30 μ (planche AI-a3),
- dès 1700 K, certains grains grossissent au détriment d'autres, jusqu'à concurrence d'une centaine de microns environ (cependant, quelques grains présentent déjà un diamètre de l'ordre de plusieurs centaines de microns). Ils dessinent alors un pavage assez régulier où l'on distingue parfois les cicatrices laissées par les anciens joints (planche AI-b1). La texture reste très proche de celle des échantillons bruts (planche AI-b1).
- au delà de 1900 K, suivant la température, la pression résiduelle et l'échantillon choisi (le ruban de section 1 mm x 0,03 mm sera numéroté 1 et celui de section 2 mm x 0,03 mm numéroté 2), on assiste à la croissance poussée de quelques grains d'orientation $\{110\}$ (à 10° près au maximum) suivant trois modes différents que l'on a regroupés tableau AI-1.

Nous n'avons jamais rencontré de grains de type b et c sur le même échantillon.

AI-2 - DISCUSSION

Le phénomène observé entre 1600 et 1700 K correspond à la recristallisation primaire de l'échantillon. La température de cette dernière varie fortement avec la teneur en impuretés, et en particulier l'oxygène : 930 K (0,34 T_F) d'après THOMPSON et FLEWITT [3], pour 50 ppm d'oxygène et 1290 - 1535 K (0,47 - 0,56 T_F) d'après SAVITSKII et alii [4] et ADAMS et alii [5] pour 200 ppm d'oxygène. Or, nous trouvons ici 1600 - 1700 K (0,58 - 0,62 T_F) pour 600 ppm d'oxygène (indication donnée par le fabricant : paragraphe II-22); l'accord avec les valeurs citées est satisfaisant.

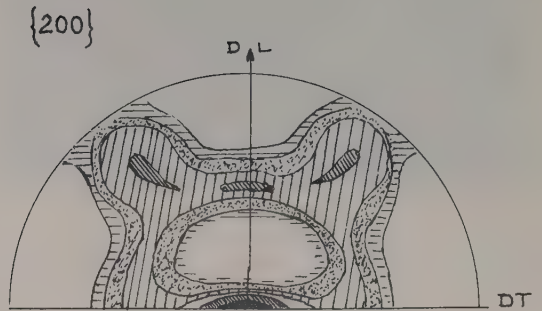
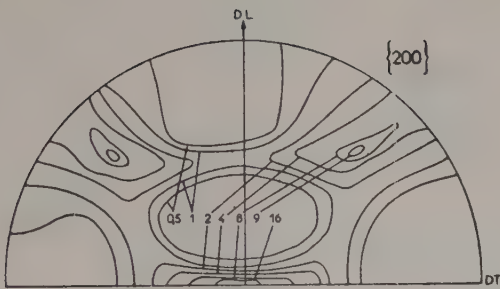
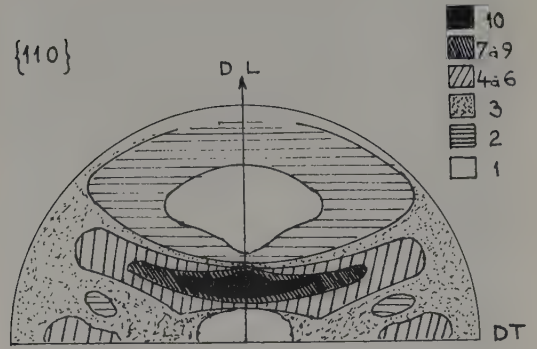
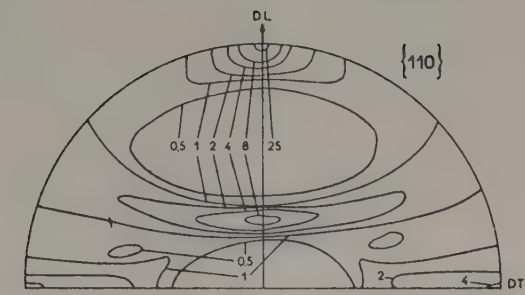
A 1700 K, on observe le résultat de la croissance normale des grains [6] (planche AI-b1). L'ancienne réticulation est très visible, par place. Les

Mode de croissance des grains	Echantillon 1	Echantillon 2
a - Grains dont le diamètre va de quelques centaines de microns à la section du ruban. Les joints anciens sont fortement gravés. Les orientations $\{110\}$ sont dirigées au hasars et, de grandes plages restant occupées par des petits grains, la texture de laminage est très visible (planche AI-b2).	1950 K < T < 2050 K P = 10^{-6} torr (cas général)	2050 K < T < 2300 K 5.10^{-6} torr < T < 10^{-7} torr (cas général)
b - Grains occupant toute la section de l'échantillon sur plusieurs centimètres et présentant un très bel état de surface (planche AI-c2). Leur texture est celle d'un monocristal (planche AI-cl).	2050 K < T < 2350 K 5.10^{-7} torr > P > 5.10^{-8} torr	T = 2350 K P = 5.10^{-8} torr
c - Même phénomène qu'en b. De plus la surface est striée (planche AI-c3 et 4). L'orientation $\{110\}$ est obtenue avec une assez bonne précision (3° près en moyenne). La tache centrale observée au goniomètre de texture a une forme de lobe caractéristique de la striation (planche AI-cl).	T = 1950 K P = 10^{-6} torr (échantillon unique)	T = 2050 K P = 5.10^{-7} torr (échantillon unique)

TABLEAU AI-1

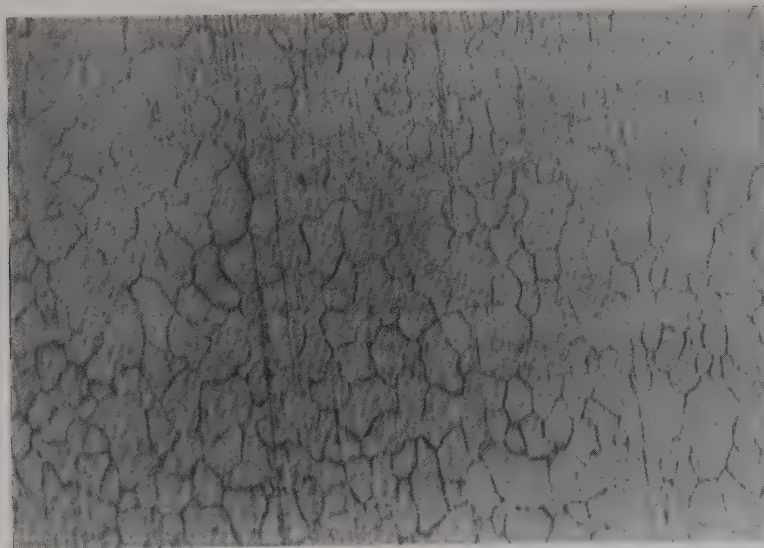
Mode de croissance exagérée des grains
Conditions de température et de pression

Planche A1-a

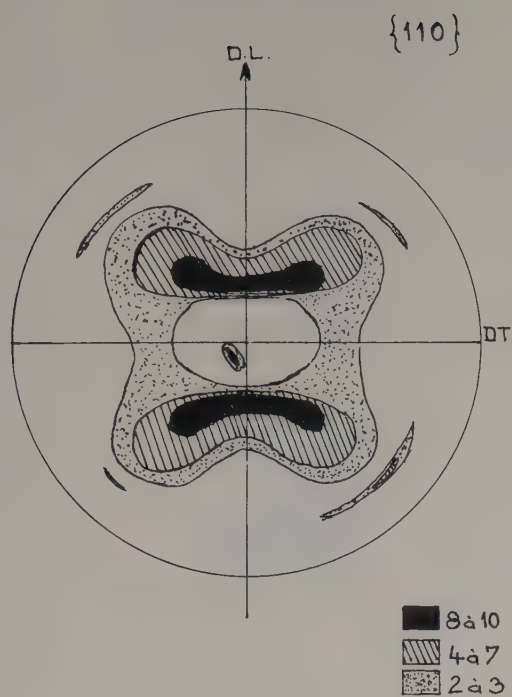


1- Figures de pôles d'une tôle de niobium laminée de 98% à froid (HAESSNER et MAYER-ROSA cités par COULOMB)

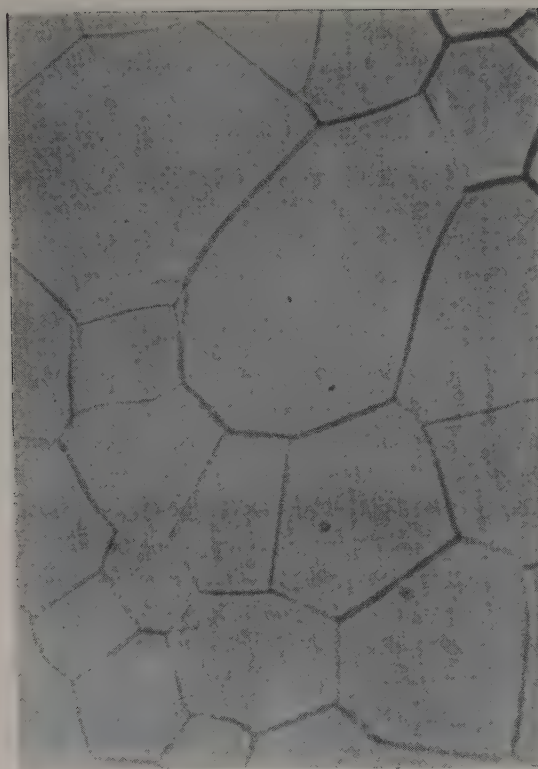
2- Figures de pôles de nos rubans de niobium, à l'état brut.



3- x 260 - Surface de niobium après recristallisation primaire (1600K)



a



b

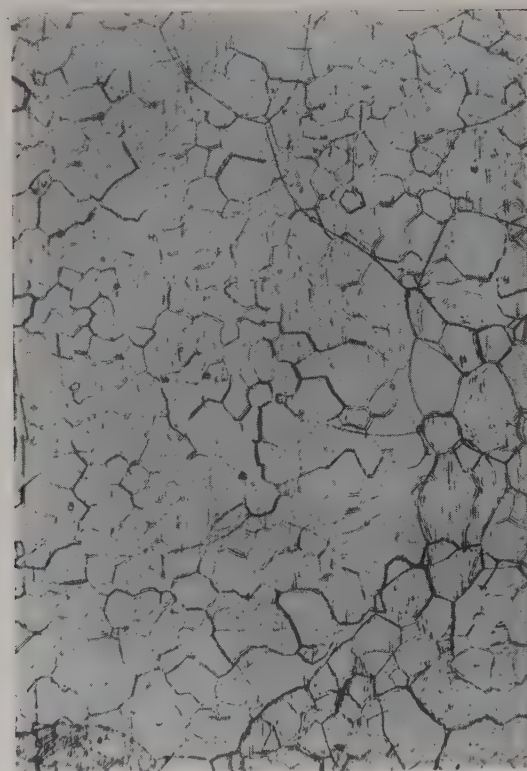
1 - Recristallisation secondaire

a - Figure de pôles

b - x 260 - cliché avec migration de joints



a

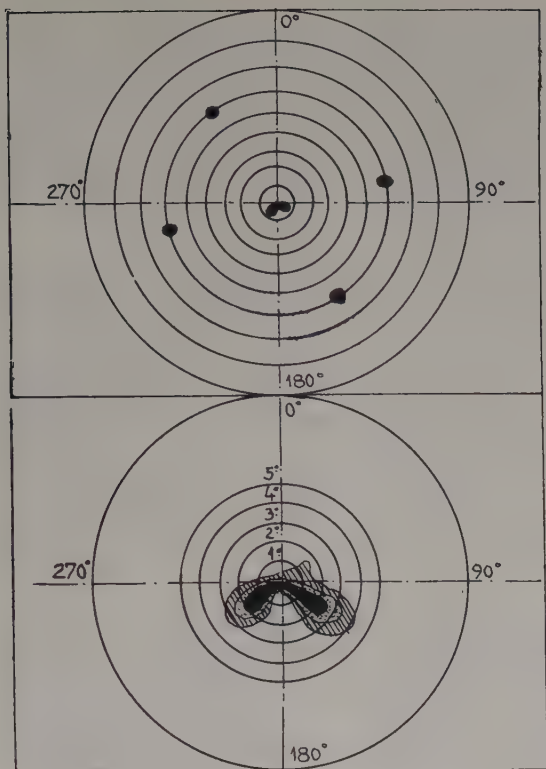


b

2 - Croissance exagérée par la présence d'impuretés

a - Figure de pôles

b - x 130 - cliché avec gravage de joints primaires



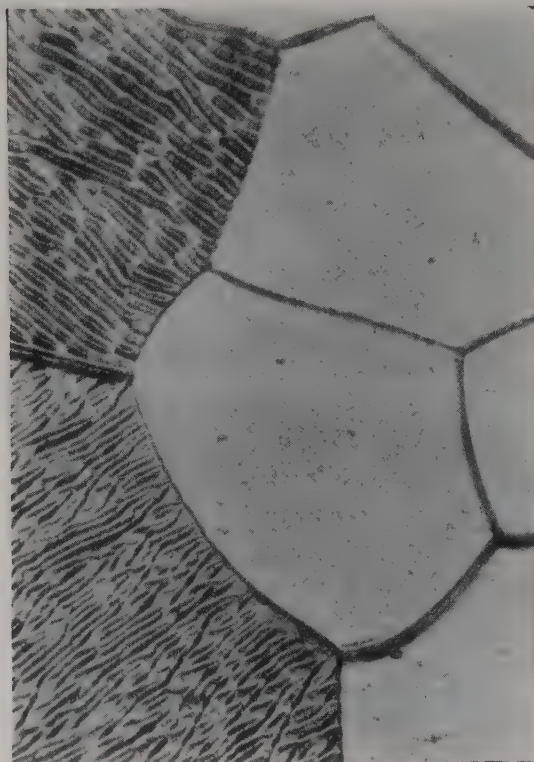
1 - Figures de pôles après croissance exagérée - En haut : ensemble des pôles. En bas : pôle central de grains striés.



2 - x 65 - Croissance exagérée d'un grain - 2300K - Pression résiduelle 5.10^{-8} torr.



3 - x 130 - Croissance exagérée d'un grain strié (partie haute du cliché) - 2060K - Pression résiduelle 10^{-6} torr.



4 - x 260 - Croissance d'un grain strié (en bas à gauche) - Forme des joints - 2060K - Pression résiduelle 10^{-6} torr.



Figure 1. A schematic diagram of the experimental setup. The diagram shows a cross-section of a system with various components labeled with letters and numbers. The labels include 'A', 'B', 'C', 'D', 'E', 'F', 'G', 'H', 'I', 'J', 'K', 'L', 'M', 'N', 'O', 'P', 'Q', 'R', 'S', 'T', 'U', 'V', 'W', 'X', 'Y', 'Z', '1', '2', '3', '4', '5', '6', '7', '8', '9', '10', '11', '12', '13', '14', '15', '16', '17', '18', '19', '20', '21', '22', '23', '24', '25', '26', '27', '28', '29', '30', '31', '32', '33', '34', '35', '36', '37', '38', '39', '40', '41', '42', '43', '44', '45', '46', '47', '48', '49', '50', '51', '52', '53', '54', '55', '56', '57', '58', '59', '60', '61', '62', '63', '64', '65', '66', '67', '68', '69', '70', '71', '72', '73', '74', '75', '76', '77', '78', '79', '80', '81', '82', '83', '84', '85', '86', '87', '88', '89', '90', '91', '92', '93', '94', '95', '96', '97', '98', '99', '100'. The diagram is oriented horizontally and shows a complex arrangement of parts.



joints migrent vers leurs centres de courbure, mus par leur propre énergie [6,7], comme on le constate au droit des grains ayant moins de six côtés, donc appelés à disparaître [7]. En bon accordance ce que rapporte COULOMB [6], la texture initiale de laminage a été peu modifiée jusque là. Suivant la règle énoncée par BURKE [8], le diamètre des grains n'excède pas trois fois l'épaisseur de l'échantillon, soit 90 μ , sauf dans deux cas : c'est le début de ce que l'on appelle croissance exagérée [6] ou recristallisation secondaire [7].

Ces phénomènes de grossissement sont particulièrement nets à partir de 1940 K (tableau AI-1). Ils font apparaître l'orientation {110} comme dans le cas d'autres métaux cubiques centrés tels que le fer silicium [9] et le tantale [10,11]. On note par ailleurs certains éléments présentés par la littérature comme caractéristiques de ces processus : les grains {110} dégagés figurent bien en faible proportion dans la texture primaire (planche AI-a) : le nombre restreint de grains susceptibles de se développer permet la croissance exagérée ; celle-ci est mue en particulier par les tensions aux joints : de même qu'au cours de la croissance normale, ils migrent vers leurs centres de courbure (planches AI-c2, 3 et 4).

La croissance de type a (tableau AI-1), observée dans la partie basses températures et hautes pressions du domaine étudié, a sans doute été freinée par des impuretés dont on sait qu'elles sont des inhibiteurs du grossissement des grains [6,7] : il reste d'importantes plages non touchées par la recristallisation secondaire ; d'autre part les joints primaires en cours de croissance normale ont laissé des fossés d'attaque thermique visibles à l'état de cicatrices sur les grands grains (planche AI-b2) dont les dimensions restent très inférieures à celles rencontrées dans le type b. Celui-ci, caractérisé en outre par de beaux états de surface (planche AI-c2), apparaît aux plus hautes températures utilisées : cela explique la très grande taille des grains obtenus, l'effet des impuretés décroissant lorsque la température augmente. Il est à noter que, traités dans les mêmes conditions de température et de pression (2050 K et 10^{-6} - 10^{-7} torr) les échantillons 1 et 2 conduisent respectivement à des croissances de types b et a (tableau AI-1) ; réputés chimiquement similaires par le fabricant, ils ne peuvent avoir entre eux que des différences minimales : c'est montrer combien la recristallisation est sensible à de très faibles quantités d'impuretés et à leurs variations.

La croissance de type c est plus curieuse : elle a en effet lieu, surtout en ce qui concerne l'échantillon 2, dans un domaine où la recristallisation secondaire est gênée par les impuretés (tableau AI-1). Les grains produits présentent la particularité d'être striés (planche AI-c3 et 4). Or, ce phénomène correspond à un abaissement de l'énergie superficielle [12], dont WALTER, DUNN et WEBSTER [9,10,13] ont montré qu'il pouvait provoquer la croissance exagérée au cours de ce qu'ils ont appelé recristallisation tertiaire : le grain de moindre énergie superficielle s'étend, et, fait caractéristique, les joints migrent en s'éloignant de leurs centres de courbure. N'ayant jamais observé semblable évolution, il nous semble que la tension superficielle n'est pas le seul facteur de migration des joints (les tensions intergranulaires conservant un rôle important : FOSTER et alii [14] ont abouti, relativement au fer-silicium à une conclusion semblable), mais son rôle est principal, puisque son apport énergétique permet de vaincre le blocage des joints.

AI-3 - CONCLUSION

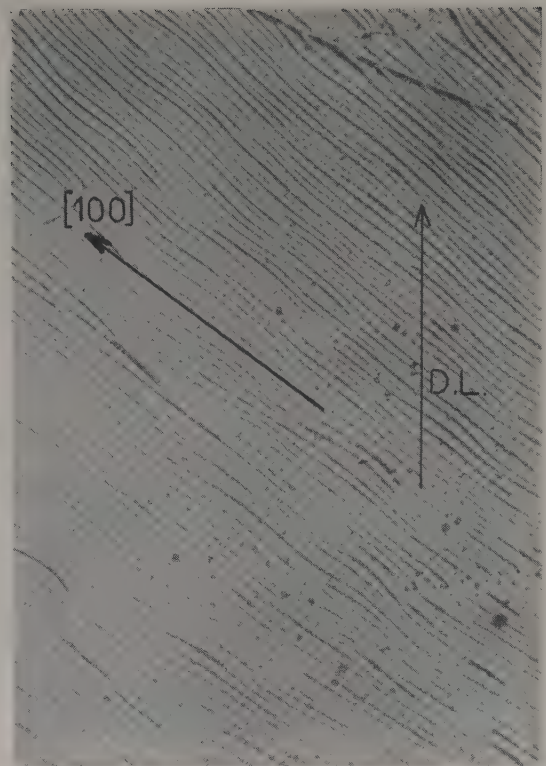
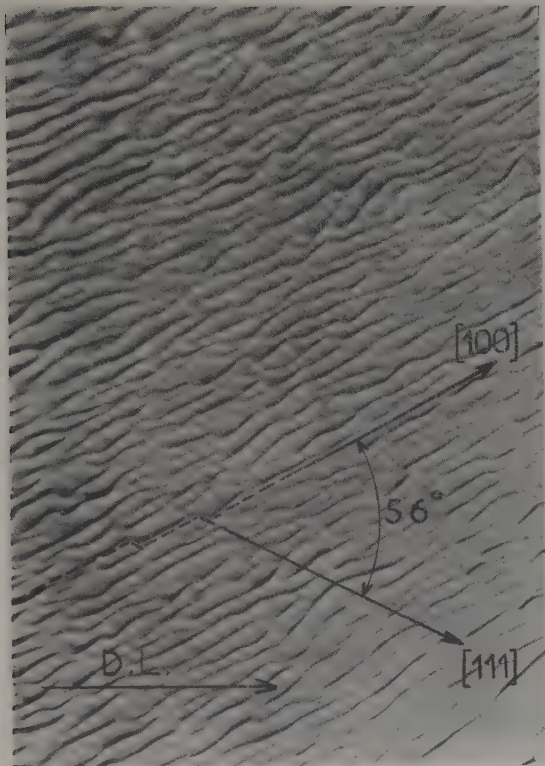
De cette discussion, nous pouvons retenir plusieurs éléments :

- les diverses étapes de la recristallisation de nos échantillons sont conformes aux évolutions décrites dans la littérature,

- la présence d'impuretés jouerait, dans certaines conditions, et par rapport à la croissance exagérée, le rôle d'inhibiteur en bloquant les joints et celui de catalyseur par diminution de l'énergie superficielle : la caractéristique des grains subissant alors la croissance exagérée est la striation superficielle,

- l'orientation d'énergie superficielle minimum est $\{110\}$ (ou l'une de ses vicinales : l'énergie d'une face donnée peut être inférieure ou supérieure à celle de ses vicinales, suivant l'atmosphère de réaction, ainsi que l'ont montré PERDEREAU et coll. [15] pour la face (111) du cuivre en présence d'hydrogène et d'hydrogène sulfureux). On aboutit ainsi à l'un des buts recherchés : les échantillons présentent, après le traitement préalable un faciès cristallin stable.

Cette connaissance de l'orientation de certains grains peut être utilisée pour déterminer des directions de striations (planche AI-d) ou étudier les épitaxies lors des croissances de germes (cf Annexe II).



Surfaces de grains $\{110\}$ Nb striées
Directions des stries

BIBLIOGRAPHIE

- 1 F. HAESSNER et D. MAYER-ROSA
Z. Metallkde 58 (1967) 12
- 2 P. COULOMB
Les textures dans les métaux de réseau cubique
Dunod (Paris) 1972 p. 104
- 3 S.T. THOMPSON et P.E.J. FLEWITT
J. Less. Common Metals 21 (1970) 456
- 4 E.M. SAVITSKII, V.V. BARON et K.N. IVANOVA
Doklady Akad. Nauk SSSR 126 (1959) 771
- 5 M.A. ADAMS, A.C. ROBERTS et R.E. SMALLMAN
Acta. Met. 8 (1960) 328
- 6 P. COULOMB
o. c. pp 133-143
- 7 R.W. CAHN
Physical Metallurgy, North Holland Publishing Company
(Amsterdam) 1965 pp 972-985
- 8 J.E. BURKE
Trans AIME 180 (1949) 73
- 9 J.L. WALTER et C.G. DUNN
Trans AIME 215 (1959) 465
- 10 C.G. DUNN et H.F. WEBSTER
Trans AIME 230 (1964) 1567
- 11 A. TARDIF
Thèse Nancy (1972)
- 12 J. BENARD
L'oxydation des métaux (Tome I) Gauthier-Villars
(Paris) 1962 pp 61-73
- 13 J.L. WALTER et C.G. DUNN
Acta Met. 8 (1960) 497
- 14 K. FOSTER, J.J. KRAMER et G.W. WIENER
Trans AIME 227 (1963) 185
- 15 J. PERDEREAU et G.E. RHEAD
Acta Met. 16 (1968) 1267

LES OXYDES DE NIOBIUM

Nous avons procédé à l'oxydation poussée du niobium, à 1700 K, sous 8.10^{-5} torr, 10^{-4} torr et 8.10^{-4} torr de vapeur d'eau. Au delà de la limite de solubilité apparaît le monoxyde NbO, préférentiellement aux joints de grains (planche A II-a, clichés 1 et 2). Sur les grains {110} ayant connu la croissance exagérée, les germes de NbO croissent suivant des directions privilégiées (planche A II-b).

On a déterminé la texture de l'échantillon d'où proviennent les clichés de la planche A II-b. Les directions $\langle 111 \rangle$ font avec l'axe du ruban des angles de 15° et 85° . On constate (figure A II-1) que ces directions rendent assez bien compte de certains résultats expérimentaux (branches de germes semblables à ①, ② et ③ (planche A II-b) et faisant avec l'axe du ruban des angles allant de 9 à 28° ou de 85 à 100°). Par ailleurs la direction de croissance manquée ④ (planche A II-b) correspond exactement à la direction $\langle 100 \rangle$ Nb (figure A II-1). Le niobium étant cubique centré de paramètre $3,30 \text{ \AA}$, les distances entre atomes le long des rangées $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ sont respectivement de $2,86 \text{ \AA}$ et $3,30 \text{ \AA}$. Le monoxyde de NbO a une maille défactive de type NaCl (de paramètre $4,2 \text{ \AA}$) où les positions (000) et $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ ne sont jamais occupées [1] : la direction qui, dans ce composé, pourrait correspondre aux deux précédentes, est $\langle 110 \rangle$ où la distance interatomique est $2,97 \text{ \AA}$.

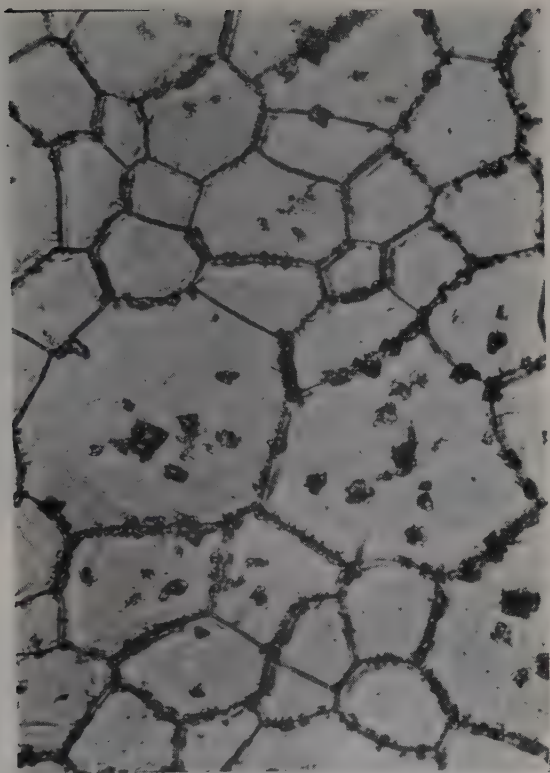
Alors que la surface est loin d'être totalement recouverte de NbO tridimensionnel, les plages de monoxyde se couvrent d'un composé de couleur noire, que l'on voit très nettement progresser (planche A II-a, clichés 3 et 4) : aux rayons X, on a identifié le dioxyde NbO₂. Le pouvoir émissif monochromatique des oxydes est supérieur à celui du métal :

- La concentration limite étant franchie, on repère, par l'intermédiaire de l'optique du pyromètre, de petites taches qui paraissent plus brillantes que le reste de la surface de l'échantillon. Ces taches correspondent à la croissance de germes de monoxyde. Elles sont visibles dès que la solubilité limite est dépassée de quelques dixièmes d'atome pour cent (au plus 0,5 At%); leur étude peut donc permettre de situer la concentration limite avec une précision acceptable (de l'ordre de 10 %) : cette méthode a été utilisée lorsque les mesures de résistance électrique de l'échantillon étaient impossibles (cf paragraphe VI-12).

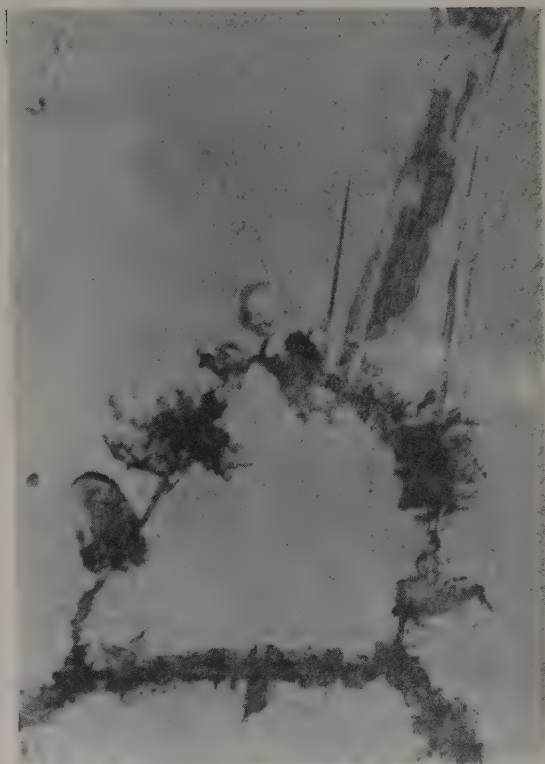
- Le dioxyde NbO₂ recouvre des portions de surface importantes : en pyrométrant successivement la partie de l'échantillon qui est restée libre et les plaques de NbO₂, on constate que ce dernier a un pouvoir émissif monochromatique ($\lambda = 0,665 \mu$) voisin de l'unité.

Au delà de la formation de NbO₂, l'oxydation conduit à la formation du pentoxyde Nb₂O₅ pour des teneurs largement inférieures à ce que réclamerait la transformation complète de l'échantillon en NbO₂ : l'analyse aux rayons X montre que NbO, NbO₂ et Nb₂O₅ sont alors simultanément présents dans le ruban. La conductance relative, tracée sur la figure A II-2 en fonction de la teneur à température de brillance constante (1300 degrés), rend bien compte, par ses évolutions, de la succession des phases formées. Les oxydes, d'une résistivité bien supérieure au maximum atteint par la solu-

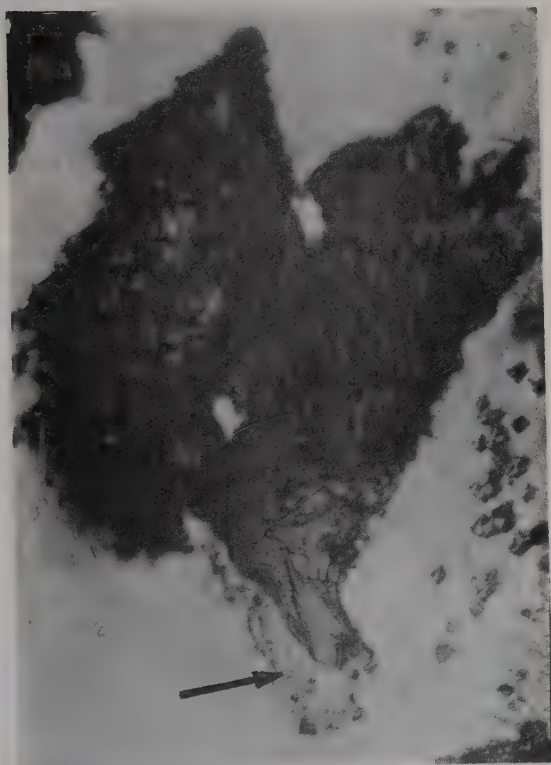
Croissance des oxydes de niobium à 1700K



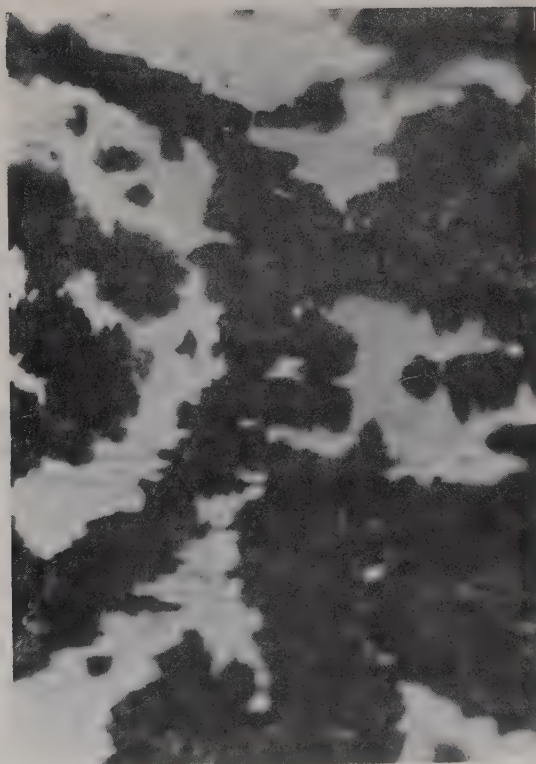
1 - x 130 - 5 At%O - Au delà de la solubilité limite, l'oxyde NbO apparaît préférentiellement aux joints de grains.



2 - x 260 - 8,6 At%O - Croissance de l'oxyde NbO

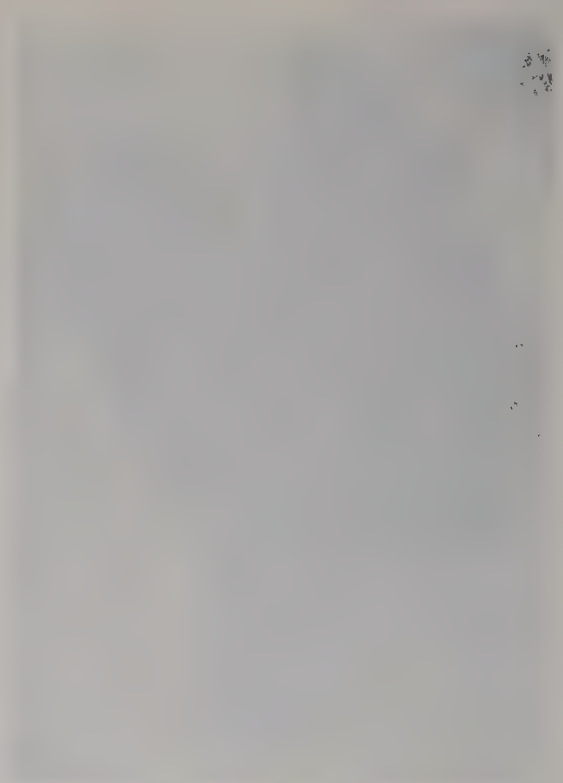
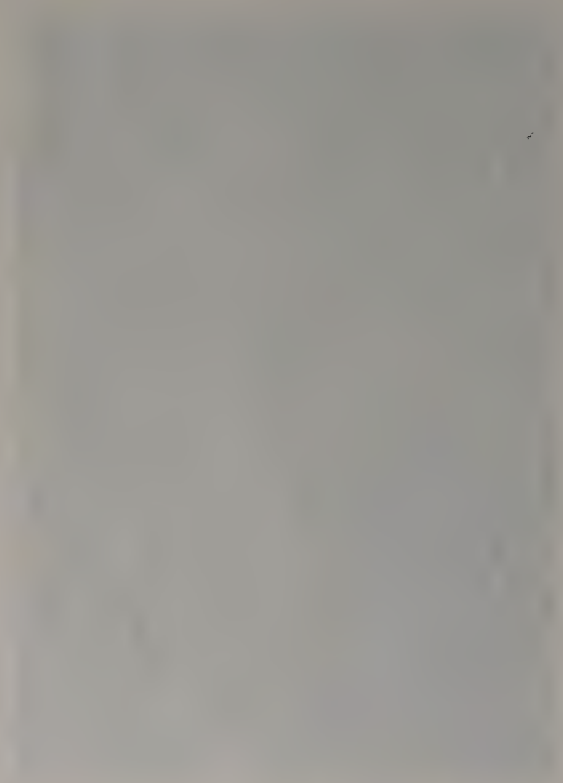


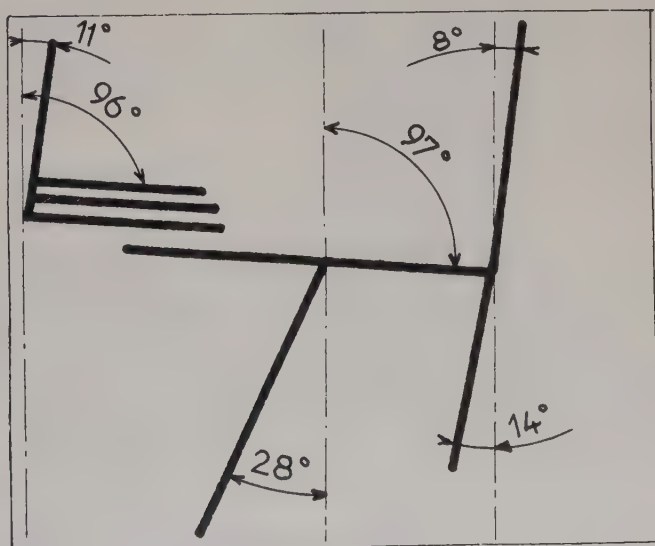
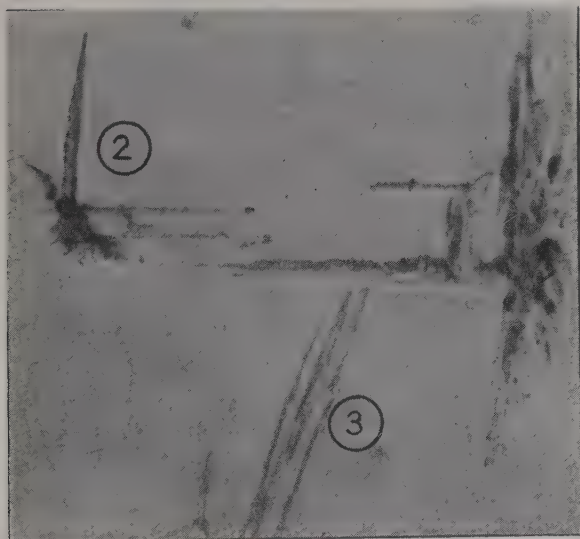
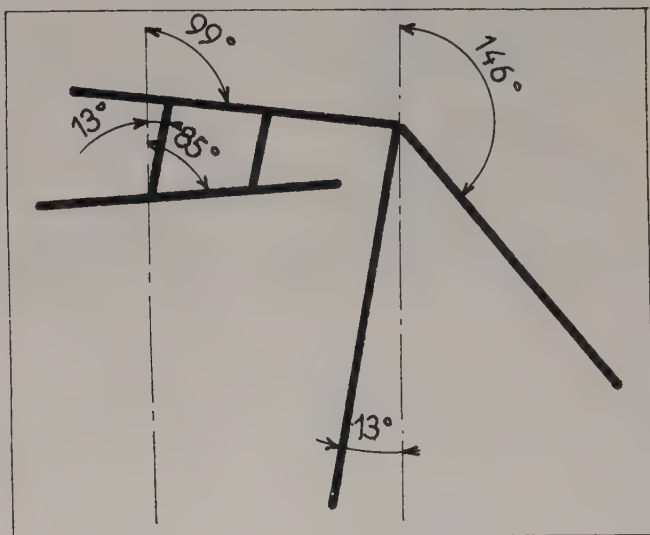
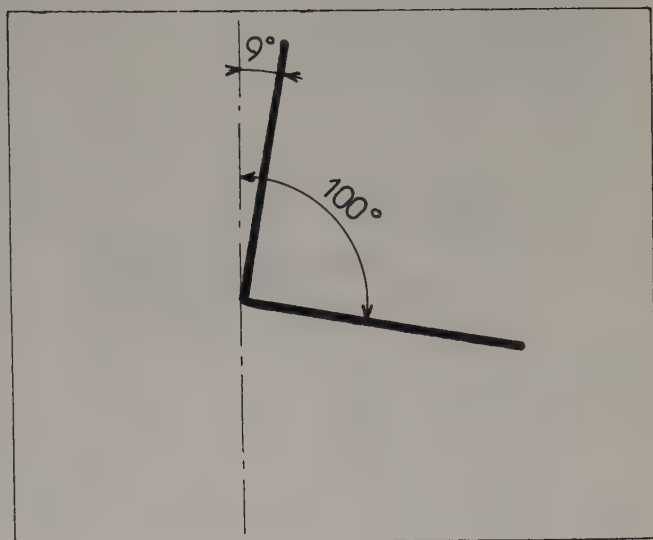
3 - x 260 - 24,5At%O - Une plaque d'oxyde NbO (zone grise fléchée) est couverte progressivement par l'oxyde NbO₂ (noir)



4 - x 260 - 37 At%O - Croissance de l'oxyde NbO₂

THE 1000 MOST IMPORTANT BOOKS OF THE 20TH CENTURY





Croissance de germes de monoxyde NbO sur une surface $\{110\}$ Nb
(colonne de gauche) - Schéma de ces germes et de leur incidence
avec l'axe du ruban (colonne de droite).

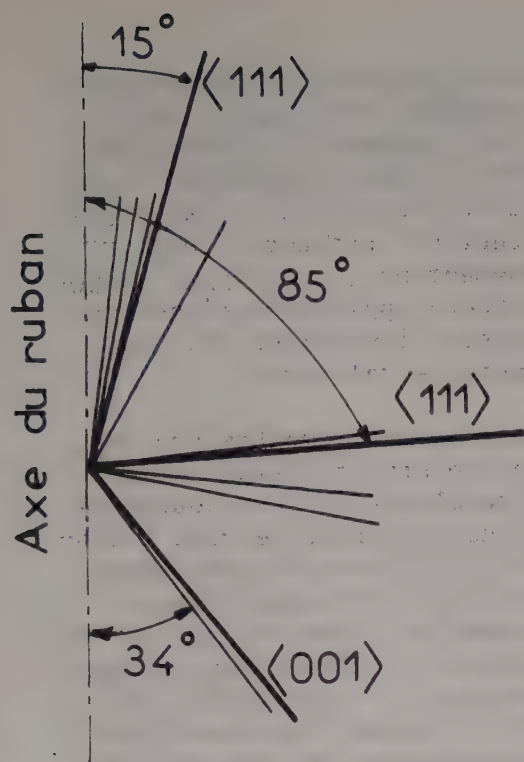


Figure AII-1 - Croissance de germes lors de l'oxydation du niobium : directions théoriques (traits forts) et directions expérimentales (traits fins) rapportées à l'axe du ruban

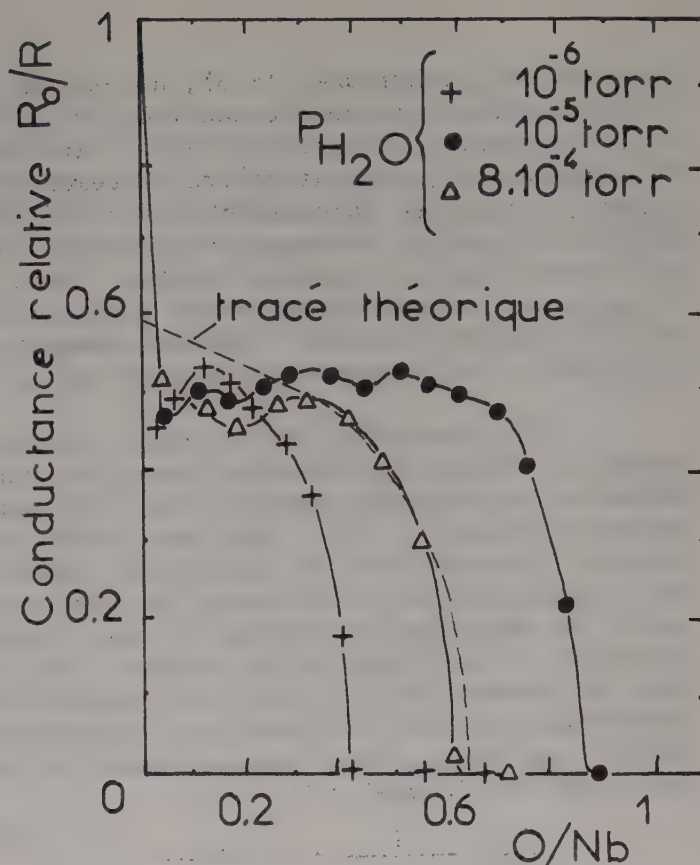


Figure AII-2 - Oxydation du niobium : conductance relative (résistance du ruban pur rapporté à sa résistance en cours d'expérience) de l'échantillon en fonction du titre atomique

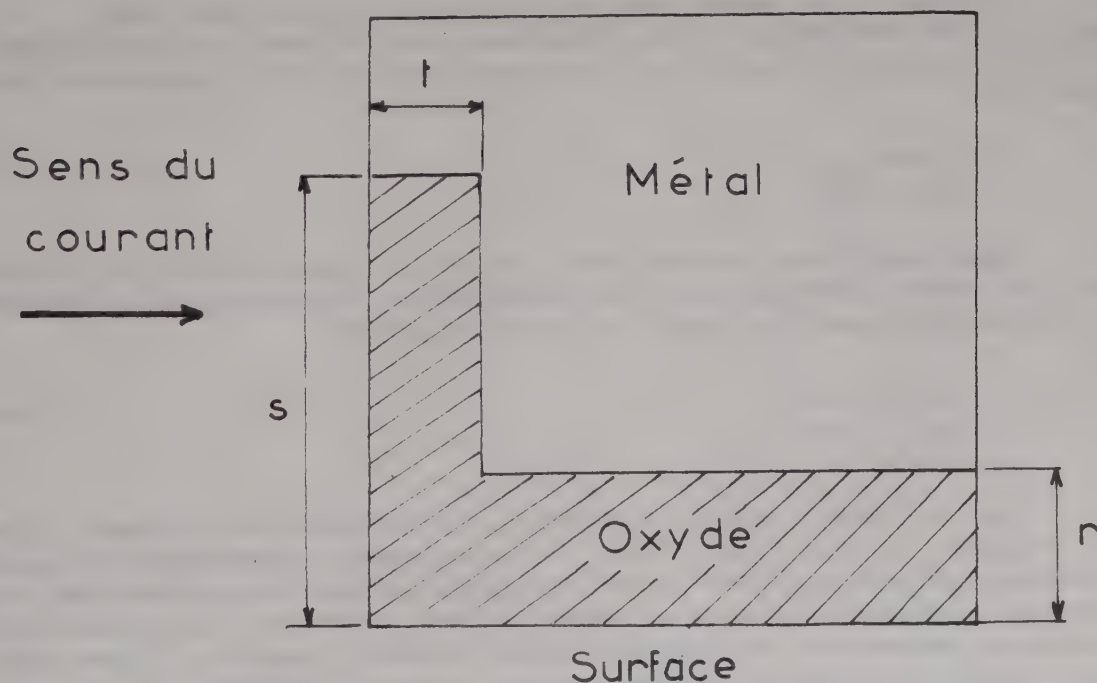


Figure AII-3 - Coupe schématique de l'échantillon en cours d'oxydation

tion solide (paragraphe II-13), ne peuvent par leur présence que provoquer la diminution de la conductance. Or celle-ci, après la chute due au parcours du domaine d'existence de la solution solide, augmente en même temps qu'apparaît NbO, pour décroître lentement ensuite. Le même phénomène se reproduit lorsque se forment NbO₂ ($P = 10^{-4}$ torr et $P = 8.10^{-4}$ torr) et Nb₂O₅ ($P = 8.10^{-4}$ torr). La température de brillance restant constante, tout porte à croire que les pouvoirs émissifs vont en augmentant ($\epsilon_{\text{Nb}} < \epsilon_{\text{NbO}} < \epsilon_{\text{NbO}_2} < \epsilon_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$) : la température vraie diminuerait à chaque apparition d'une nouvelle phase, en entraînant l'appauvrissement de la solution solide et, par conséquent, une augmentation brusque de la conductance relative.

L'observation de la coupe d'un échantillon oxydé, montre que les oxydes se forment préférentiellement au droit des joints de grains et des défauts. Ce phénomène entraîne une décroissance accélérée de la conductance relative (figure A II-2) dont nous allons tenter de justifier le mode d'évolution. L'échantillon est schématisé figure A II-3 : il est présenté comme un cube de côté un vu en coupe. On suppose qu'une couche d'oxyde d'épaisseur t se développe en surface et que l'oxyde formé aux joints de grains est équivalent à une barrière de hauteur s et d'épaisseur t dressée sur le passage du courant. Soit R_1 la résistance de l'élément qui, vu en coupe, est représenté par ABB'A' et soit R_2 la résistance de l'élément représenté par BCC'B' (ρ_{Nb} et ρ_{ox} sont respectivement la résistivité du niobium et la résistivité de l'oxyde) :

$$\frac{1}{R_1} = \frac{1}{\rho_{\text{ox}} \cdot \frac{t}{s}} + \frac{1}{\rho_{\text{Nb}} \cdot \frac{t}{1-s}}$$

$$\frac{1}{R_2} = \frac{1}{\rho_{\text{ox}} \cdot \frac{1-t}{r}} + \frac{1}{\rho_{\text{Nb}} \cdot \frac{1-t}{1-r}}$$

Appelons Z la conductance relative de l'échantillon. Soit $\alpha = \rho_{\text{Nb}}/\rho_{\text{ox}}$. En considérant que la résistance de l'échantillon est donnée par R_1 et R_2 en série et que α est très petit, on obtient l'expression suivante de Z :

$$Z = \frac{1}{\frac{t}{1-s} + \frac{1-t}{1-r}}$$

Pour simplifier, prenons $t=r$. Soit x la teneur globale de l'échantillon : sa valeur approchée est $r+st$ (à tr près). Faisons enfin l'hypothèse que s est proportionnel à x ($s=ax$). On obtient alors :

$$Z = \frac{1}{\frac{x}{1-a^2x^2} + 1} \quad (\text{A II-1})$$

Sur la figure A II-2, on constate que le tracé de Z auquel a conduit la relation (A II-1) pour $a^2=10$, est pratiquement superposé à la courbe expérimentale obtenue sous 10^{-4} torr. Ce modèle premier donne donc une image correcte de la réalité. LE GOFF et PROST [2] ont répertorié les modèles géométriques qui permettent de représenter les milieux diphasés : il est intéressant de remarquer que ce sont les courbes dites d'isocavernes (passant progressivement de cavernes reliées par des pores de même diamètre à un système de cavernes isolées) qui semblent être les plus proches de ce que nous observons. Ce n'est pas surprenant puisque ce modèle a le même principe de base que celui que nous proposons.

Une conséquence de la formation de ces "barrières" est que l'échantillon devient plus fragile et plus difficile à maintenir en température. Aussi n'avons-nous jamais pu transformer totalement un ruban en Nb_2O_5 (ni en aucun des deux autres oxydes, comme on l'a noté quelques alinéa plus haut). Les méthodes que nous utilisons seraient donc peu adaptées à l'étude des oxydes de niobium du point de vue des cinétiques d'adsorption de l'oxygène.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. ANDERSON et A. MAGNELI
Acta Chem. Scand. 11 (1957) 1065
- 2 P. LE GOFF et C. PROST
Génie Chimique 95 (1966) 1

ANNEXE III

PROFIL LONGITUDINAL DE TEMPERATURE

Soit un ruban tel que ceux que nous utilisons, lorsqu'il est chauffé par effet Joule, sa partie centrale présente une température uniforme T_m . Ses extrémités sont le siège d'un gradient de température permettant de passer de T_m à la température T_{am} des amenées de courant.

T étant la température d'un point quelconque du ruban, PAULMIER [1] a montré que l'on a une expression de la forme suivante :

$$1 - \frac{T}{T_m} = \frac{T_m - T_{am}}{T_m} \exp(-P\ell)$$

ℓ est la longueur du filament à partir du support. P est un coefficient dépendant de l'énergie totale émise (Σ) par unité de surface, de la résistivité ρ de l'échantillon et de la conductibilité calorifique k .

Les valeurs retenues pour ces grandeurs sont :

$$\begin{aligned} 1^\circ) \quad \Sigma &= \epsilon \cdot \sigma T^4 \\ \sigma &= 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4 \end{aligned}$$

ϵ est le coefficient d'émissivité totale. Nous avons choisi $\epsilon = 0,025 + 9,37 \cdot 10^{-5} T$ comme valeur moyenne des résultats de la littérature [2].

$$2^\circ) \quad \rho = 13,80 [1 + 2,65 \cdot 10^{-3} (T-273)]$$

en $\mu.\Omega.\text{cm}$ (expression déterminée au paragraphe V-21).

$$3^\circ) \quad k = 0,46 + 1,46 \cdot 10^{-4} (T-273)$$

d'après les résultats rapportés par PROMISEL [3].

On pose [4] :

$$\begin{aligned} \frac{\Sigma - \Sigma_m}{\Sigma} &= \alpha_m \\ \frac{T - T_m}{T_m} &= \beta \end{aligned} \quad (\text{A III-1})$$

Moyennant cela,

$$P = \frac{1}{\sqrt{e}} \cdot \sqrt{\frac{2 \Sigma_m (\alpha_m - \beta)}{k_m T_m}}$$

Cette relation ayant été obtenue à l'aide d'approximations, on introduit un terme correctif portant sur la température [2] :

$$\Delta T = a (T_m - T)^2 \cdot \log. \frac{T_m}{T_m - T}$$

avec

$$a = \frac{2}{3} \frac{C_1}{k_m} - \frac{b}{3 T_m (\alpha_m - \beta)}$$

C_1 appartient à l'expression de la conductivité calorifique $k = k_m + C_1 (T - T_m)$; b est un paramètre qui rend compte de la variation du rapport (A III-1) avec la température ; ce rapport a en fait pour expression générale α :

$$\alpha = \alpha_m - b \frac{T - T_m}{T_m}$$

Les profils obtenus, dont le calcul est dû à ALNOT [5], sont représentés figure IV-1.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 D. PAULMIER
Thèse Nancy (1964)
- 2 Y.S. TOULOUKIAN et D.P. DEWITT
Thermophysical properties of matter Plenum Press
- 3 N.E. PROMISEL
The science and Technology of Tungsten, Tantalum, Molybdenum, Niobium and Reir alloys - Pergamon Press (1964) p. 159
- 4 G. RIBAUD et S. NIKITINE
Annales de Physique 7 (1927) 5
- 5 M. ALNOT
Communication personnelle

ANNEXE IV

CALCUL DU PROFIL DE CONCENTRATION EN REGIME TRANSITOIRE DE DEGAZAGE D'OXYGENE (T > 1700 K)

Lors du calcul des constantes de vitesse, nous avons posé différentes hypothèses, qu'il s'agit maintenant de justifier.

1° - Nous utilisons, pour calculer le profil de concentration transversal en régime transitoire, le modèle proposé par CRANK [1], applicable à une feuille métallique contenant une substance dissoute de concentration initiale uniforme C_i , dont le coefficient de diffusion est D . On limite, en première approximation, le flux de désorption à $k_{NbO} C$. On fait abstraction de la surface de l'échantillon : la dernière couche volumique avant la surface est considérée comme étant la "surface". Ainsi, on n'a pas à faire intervenir le passage surface-volume dans le calcul. On a à chaque instant :

$$D \frac{\partial C_s}{\partial x} = \alpha k_{NbO} C_s$$

où C_s est la concentration "superficielle" instantanée en At % et α un coefficient dépendant des unités choisies. La concentration finale est considérée comme nulle puisqu'on néglige l'apport d'oxygène par rapport à la désorption. L'échantillon est d'épaisseur 2ℓ : $-\ell < x < \ell$. La concentration instantanée suit la relation 1 :

$$\frac{C_i - C}{C_i} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{2L \cos(\beta_n x / \ell) \exp(-\beta_n^2 Dt / \ell^2)}{(\beta_n^2 + L^2 + L) \cos \beta_n} \right]$$

Les paramètres β_n sont les racines positives de $\beta \operatorname{Log} \beta = L$ avec $L = \frac{\alpha \cdot \ell \cdot k_{NbO}}{D}$

Prenons pour D la valeur calculée par ANG [2], soit $1,47 \cdot 10^{-2} \exp(-\frac{27,6}{RT})$ qui semble moyenne parmi les différents résultats rassemblés par KOFSTAD [3]. On obtient $L = 1,35 \cdot 10^7 \exp(-\frac{105}{RT})$. Pour $T < 2500$ K, $L < 10^{-2}$, donc β est suffisamment petit pour que $\operatorname{Log} \beta \sim \beta$.

Calculons la différence entre la concentration médiane C_0 et la concentration superficielle C_ℓ , à un instant donné, en faisant les simplifications appropriées :

$$C_0 - C_\ell = 2 C_i L e^{-Dt/\ell^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{e^{-\beta_n^2 Dt/\ell^2} \left(\frac{1}{\cos \beta_n} - 1 \right)}{\beta_n^2 + L^2 + L} \right]$$

D'après les approximations faites, le premier terme de la série est $\frac{1}{4}$, la somme des autres étant négligeables devant celui-là. D'où :

$$C_o - C_\ell \sim \frac{C_i L}{2} e^{-Dt/\ell^2}$$

Si $T > 1500$ K, e^{-Dt/ℓ^2} est $< e^{-t}$. Or $\alpha.k_{NbO}$ est majoré par 10^{-3} : c'est-à-dire que pendant que la concentration moyenne est au plus amputée du millième de sa valeur (pendant 1'unité de temps), e^{-Dt/ℓ^2} est diminué de plus de la moitié (multiplié par $\frac{1}{e}$). Donc $C_i e^{-Dt/\ell^2}$ est largement majoré par la concentration moyenne $\bar{C}(t)$ et puisque $L < 10^{-2}$:

$$C_o - C_\ell < 0,5.10^{-2} \bar{C}(t)$$

Donc, au cours de ce travail, lors du régime transitoire, le gradient transversal de concentration est tout à fait négligeable devant cette dernière quelqu'elle soit. (Rappelons que l'on n'aboutit à cette conclusion que compte tenu de la très faible épaisseur de l'échantillon : pour des épaisseurs trop fortes le paramètre L introduit dans le calcul ne serait plus suffisamment petit devant 1'unité).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. CRANK
The mathematics of diffusion
Oxford University Press (Londres) 1956 p. 56
- 2 C.Y. ANG
Acta Met. 1 (1953) 123
- 3 P. KOFSTAD
High temperature oxidation of metals
J. Wiley Ed. (New York) 1966 p. 162

NOM DE L'ETUDIANT : Jacques JUPILLE

NATURE DE LA THESE : ETAT ès SCIENCES PHYSIQUES

VU, APPROUVE

& PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 12 Septembre 1974

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I

